



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO  
CAMPUS DIADEMA



BEATRIZ PESCO

ESTUDO DE COPOLÍMERO CONJUGADO EM LÍQUIDO IÔNICO

DIADEMA

2018

BEATRIZ PESCO

ESTUDO DE COPOLÍMEROS CONJUGADOS EM LÍQUIDO  
IÔNICO

Dissertação apresentado, como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e tecnologia da sustentabilidade, ao programa de Pós-Graduação *Strito Sensu* do instituto de Ciência Ambientais, Química e Farmacêutica da Universidade de Federal de São Paulo – Campus Diadema

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Laura Oliveira Péres  
Philadelphi

Coorientador: Prof. Dr. Leonardo José  
Amaral de Siqueira.

DIADEMA

2018

Pesco, Beatriz

**Estudo de copolímero conjugado em líquido iônico** / Beatriz Peso. -- Diadema, 2018.  
70 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade) - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2018.

Orientador: Laura Oliveira Péres Philadelphi

Co-Orientador: Leonardo José Amaral de Siqueira

1. Polímeros conjugados. 2. Polímeros em blocos. 3. PPV. 4. PEG. 5. Líquido iônico  
I. Título.

CDD 541.3

*Para Marcelo pelo carinho e companheirismo.*  
*Para professora Laura por nunca desistir de mim.*

## Agradecimentos

Manifesto minha gratidão a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho. Cabe, nesse momento, os devidos agradecimentos como reconhecimento de suas valiosas colaborações. Em especial agradeço:

Ao Marcelo por me incentivar e não me deixar desistir.

À professora Laura pela oportunidade, pelo apoio e pela paciência.

Ao professor Leonardo pelo apoio.

À minha família por sempre torcerem por mim.

Ao Grupo Laboratório de Materiais Híbridos (LMH) pela estrutura física oferecida para a realização do meu trabalho e em especial para as pessoas que me ajudaram direta ou indiretamente na realização desse trabalho: Alessandra, Rebeca, Tamires, Giovana, Camila e Roselaine.

Aos amigos do Aché pelo apoio e incentivo: Mariah, Larissa, João Dias, Thaisa, Berlânia, Paulo Victor, Josiane, Anne, Rute, Pamela, Patriíca Munekata, Patrícia Akemi, Caroline Lima e Nathan.

Aos amigos e parceiros de sempre: Eloisa Vicente, Rubia Matos, Thays e Noemi.

*“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não na vitória propriamente dita. ”*

*Mahatma Gandhi*

## RESUMO

Polímeros conjugados são materiais bastante estudados devido às suas diversidades nas aplicações. Contudo a sua rigidez que confere ao material baixa solubilidade, são sempre problemas que são enfrentados. Uma estratégia como forma de contornar a rigidez do material é a intercalação de grupos flexíveis ao material conjugado insolúvel. Neste contexto, o presente trabalho apresenta a síntese de um polímero em bloco, o qual é constituído por polímero conjugados e não-conjugados intercalados, derivados do poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e do poli(óxido etileno) (PEG). O material foi sintetizado e caracterizado e os resultados mostraram uma melhor solubilidade do polímero em bloco formado em solventes orgânicos sem que houvesse perda ou alteração de suas propriedades de absorção e emissão. Este material foi posteriormente incorporado ao líquido iônico (LI) bitriflorometanosulfonilimideto de butiltrimetil amônio nas proporções de 1:1 e 3:1 (proporção em massa polímero/LI). Os resultados obtidos com difração de raio-X mostram que o material polimérico em blocos sintetizado apresentou uma cristalinidade que foi diminuída quando da incorporação do líquido iônico. Observou-se ainda que proporcionou diferenças no perfil de absorção, emissão, DSC e TGA, mostrando que ocorre uma interação entre o material polimérico em bloco e o líquido iônico, o qual promoveu melhora na intensidade de emissão e maior estabilidade térmica.

**Palavras chaves:** polímeros conjugados, polímeros em blocos, PPV, PEG, Líquido Iônico.

## ABSTRACT

Conjugated polymers are widely studied materials due to their diversity in applications. However, its rigidity gives the material low solubility. One strategy to solve this problem is to insert flexible groups into the insoluble conjugate material. In this context, the present work presents the synthesis of a block polymer, which is composed of intercalated conjugated and non-conjugated segment, derived from poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) and poly (ethylene oxide) (PEG). The material was synthesized and characterized by infrared, UV-Vis and fluorescence and the results showed a better solubility of the block polymer in organic solvent forms without loss or alteration of its adsorption and emission good. This material was incorporated into the ionic liquid (LI) butyltrimethyl ammonium bitrifloromethanesulfonylideide in proportions of 1: 1 and 3: 1 (polymer mass ratio / LI). The results obtained with X-ray diffraction show that the block material was crystalline and when the insertion of the ionic liquid it was observed in decrease of this crystallinity. It was also observed difference in absorption, emission, DSC and TGA files, showing that there is an interaction between the block polymer material and the ionic liquid, which promoted improvement in the emission intensity and greater thermal stability

**Keywords:** conjugated polymers, block polymers, PPV, PEG, Ionic liquid.



## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Representação de cadeias macromoleculares (A) cadeia sem ramificação (B) cadeia com ramificação e (C) cadeia reticulada <sup>32</sup> . .....	5
<b>Figura 2.</b> Ilustração dos diferentes tipos de polímeros em blocos: (A) diblocos, (B) triblocos, (C) multiblocos e (D) estrela. ....	7
<b>Figura 3.</b> Diagrama de Jablonski <sup>42</sup> . ....	10
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática da transição entre dois níveis eletrônicos. (a) Transição eletrônica ocorrendo entre os níveis fundamentais e excitados. (b) Espectro de absorção que pode ser obtido para um sistema que apresenta a configuração das funções de onda. <sup>42</sup> .....	11
<b>Figura 5.</b> Exemplos de cátions comuns nas estruturas de líquidos iônicos.....	12
<b>Figura 6.</b> Exemplos de ânions comuns nas estruturas de líquidos iônicos.....	12
<b>Figura 7.</b> Estrutura do líquido iônico bitriflorometanosulfonilimideto de butiltrimetil amônio. ....	20
<b>Figura 8.</b> Espectro de FTIR dos compostos sintetizados no monômero PPV. ....	26
<b>Figura 9.</b> Espectrômetro de FTIR do monômero (PPV), do PEG <sub>4000</sub> e a associação PPV/PEG <sub>4000</sub> . ....	26
<b>Figura 10.</b> Espectro de FTIR do PPV/PEG <sub>4000</sub> , líquido iônico (LI) e as incorporações do material polimérico em blocos com o LI (PPV/PEG <sub>4000</sub> + LI). ....	29
<b>Figura 11.</b> (a) Espectro na região do UV- Visível do PPV em cinco concentrações diferentes. (b) Relação de concentrações <i>versus</i> intensidades de absorção em 360nm. ....	30

<b>Figura 12.</b> Espectro na região UV-Visível do PPV (eixo da direita) e o material PPV/PEG <sub>4000</sub> (eixo da esquerda).....	32
<b>Figura 13.</b> (a) Espectro na região do UV-Visível da associação do PPV/PEG <sub>4000</sub> com o Líquido Iônico (LI) nas proporções de 3:1 e 1:1. (b) Espectro na região do UV-Visível do PPV/PEG <sub>4000</sub> . ....	33
<b>Figura 14.</b> Espectro de Fluorescência de PPV e PPV/PEG <sub>4000</sub> . ....	34
<b>Figura 15.</b> Espectro de fluorescência de PPV/PEG 4000 e as associações com o Líquido Iônico (LI) nas proporções de 3:1 e 1:1 de material polimérico e LI. ....	36
<b>Figura 16.</b> Espectro de fluorescência no estado sólido para o PPV e PPV/PEG <sub>4000</sub> . ....	37
<b>Figura 17.</b> Espectro de fluorescência no estado sólido para a associação do PPV/PEG <sub>4000</sub> com o LI nas proporções de 3:1 e 1:1. ....	38
<b>Figura 18.</b> Curvas TGA para o monômero PPV, o PEG <sub>4000</sub> e o material polimérico PPV/PEG <sub>4000</sub> . ....	39
<b>Figura 19.</b> Curvas TGA para o LI, PPV/PEG <sub>4000</sub> e PPV/PEG <sub>4000</sub> +LI nas proporções de 3:1 e 1:1. ....	42
<b>Figura 20.</b> Curva de DSC do PEG <sub>4000</sub> , PPV e PPV/PEG <sub>4000</sub> . ....	44
<b>Figura 21.</b> Curva de DSC do PPV/PEG <sub>4000</sub> e a associação com o LI nas proporções de 3:1 e 1:1. ....	46
<b>Figura 22.</b> (a) Difrátograma do monômero PPV e PEG <sub>4000</sub> puro e o polímero em blocos PPV/PEG <sub>4000</sub> . (b) Difrátograma PPV na região destacada. (c) Difrátograma do PPV/PEG na região destacada. ....	48

**Figura 23.** Difratoograma do polímero em blocos PPV/PEG<sub>4000</sub> puro e a associação com o Líquido Iônico (LI) nas proporções de 1:1 e 3:1. ....49

## ABREVIATURAS

PCs – Polímeros conjugados

OLEDs – *Organic Light emission diodes*

PPV – poli-(p-fenileno vinileno)

LI – Líquido iônico

NTF2 – Aniôn

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO – *Lowest Occupied Molecular Orbital*

GAP – Lacuna de energia

Eg – Energia de Gap

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

TGA – Termogravimetria

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DRX – Difração de raio - x

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. CONCEITOS TEÓRICOS .....	4
2.1. POLÍMEROS .....	4
2.2. POLÍMEROS EM BLOCOS .....	6
2.3. POLÍMEROS CONJUGADOS (PCS).....	7
2.3.1. PROCESSOS DE ABSORÇÕES E EMISSÃO.....	8
2.4. LÍQUIDO IÔNICO <sup>11</sup>	
2.5. POLÍMERO E LÍQUIDO IÔNICO .....	14
3. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS .....	15
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
4.1. SÍNTESE .....	17
4.2. INCORPORAÇÃO PPV/PEG + LI VIA ÚMIDA .....	19
4.3. CARACTERIZAÇÃO.....	21
4.3.1. ESPECTROSCOPIA DE UV- VISÍVEL .....	21
4.3.2. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	22
4.3.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	22
4.3.4. TERMOGRAVIMETRIA (TGA) .....	23
4.3.5. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X .....	23
4.3.6. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	24

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>5.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....</b>	<b>25</b>
<b>5.2. ESPECTROMETRIA DE UV-VISÍVEL .....</b>	<b>29</b>
<b>5.3. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA .....</b>	<b>33</b>
<b>5.4. TERMOGRAVIMETRIA (TGA).....</b>	<b>38</b>
<b>5.5. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....</b>	<b>43</b>
<b>5.6. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....</b>	<b>47</b>
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>52</b>

## 1. Introdução

Os polímeros, normalmente, são conhecidos devido a suas propriedades como isolantes térmicos e elétricos e alta flexibilidade<sup>1</sup>. Uma classe de polímeros bastante estudado são os polímeros conjugados (PCs) devido à possibilidade de condução eletrônica.

Os polímeros conjugados destacam-se devido à sua aplicação no campo da eletrônica orgânica, podendo ser aplicados como dispositivos eletrocromicos ou diodos emissores de luz orgânica (OLEDs - *Organic Light Emission Diodes*), células fotovoltaicas poliméricas, condutores elétricos, dispositivos orgânicos, baterias carregáveis, fotocatalise, sensores químicos etc <sup>2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup>

Propriedades eletroluminescentes de polímeros foram registradas pela primeira vez usando o poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) como um material semiconductor entre eletrodos metálicos<sup>11</sup>.

Os PCs apresentam alta rigidez estrutural e consequentemente baixa solubilidade, tanto em meios aquosos quanto em solventes orgânicos como clorofórmio, tolueno ou hexano. Várias são as estratégias adotadas pelos pesquisadores para melhorar a flexibilidade desses materiais. Entre elas pode-se destacar a intercalação de grupos flexíveis na cadeia polimérica principal. Estes novos grupos pode ser um novo polímero, formando este novo material um copolímero, ou uma molécula flexível, como, por exemplo, grupos alquilas. Neste último caso, o polímero resultante passa a ter uma parte conjugada e outra não conjugada, formando os chamados polímeros conjugados em bloco<sup>12,13</sup>.

Os polímeros em bloco já foram muito estudados como pode ser observado na literatura. Em especial, o grupo de pesquisa liderado pelo prof. Frank Karaz, relata a versatilidade, abrangência e potencialidade deste tipo de material<sup>14,15,16,17,18,19</sup>. Os trabalhos mostram que, apesar destes materiais possuírem a intercalação de uma parte conjugada com uma não-conjugada na sua cadeia principal, possuem alta flexibilidade e solubilidade. Além disso, os materiais ainda apresentam propriedades de absorção e emissão compatíveis com as de semicondutores.

Dentro deste contexto, o poli(óxido de etileno) ou polietileno glicol (PEG) é uma alternativa na formação de um copolímero junto com o PPV, conforme já demonstrado em alguns trabalhos, pois além de aumentar a solubilidade<sup>11</sup>, proporciona uma maior estabilidade térmica, boa condutividade elétrica e maior viscoelasticidade da porção conjugada do novo material formado<sup>20,21,22</sup>.

O PEG é um polímero sintético, semicristalino formado por unidades de óxido de etileno ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ). Possui propriedades como flexibilidade, não é tóxico para seres humanos e possui alta solubilidade em água. São aplicados em eletrólitos sólidos como baterias, capacitores e outros dispositivos eletrônicos devido a suas propriedades.<sup>23</sup>

Nas últimas décadas o uso de Líquidos Iônicos (LIs) com polímeros e/ou monômeros vem se destacando em diversas aplicações, principalmente como solvente na polimerização como membranas filtrantes<sup>24,25,26,27</sup>.

Chaurasia<sup>28</sup> e colaboradores demonstram que a incorporação de líquidos iônicos em matriz polimérica além de auxiliar na solubilização pode potencializar propriedades físicas nesses novos compostos, como por exemplo, a mobilidade de íons em eletrólitos poliméricos.



Adicionalmente, Lodge<sup>29</sup> e colaboradores relatam o estudo de géis iônicos formados por copolímeros tribloco, com o líquido iônico [bis(trifluoromethano)sulfonyl]imideto de N-etil,N-metil-imidazólio como material para separação de CO<sub>2</sub>. O bloco B da maioria dos copolímeros investigados neste estudo é o PEG, que junto com os líquidos iônicos desempenham papel importante para a seletividade de CO<sub>2</sub>. Na solução de PEG neste líquido iônico, os autores encontraram que o PEG é capaz de suprimir a solubilidade de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, aumentando a seletividade para o CO<sub>2</sub>, porém sem aumentar a solubilidade do dióxido de carbono<sup>30</sup>.

## 1. Conceitos teóricos

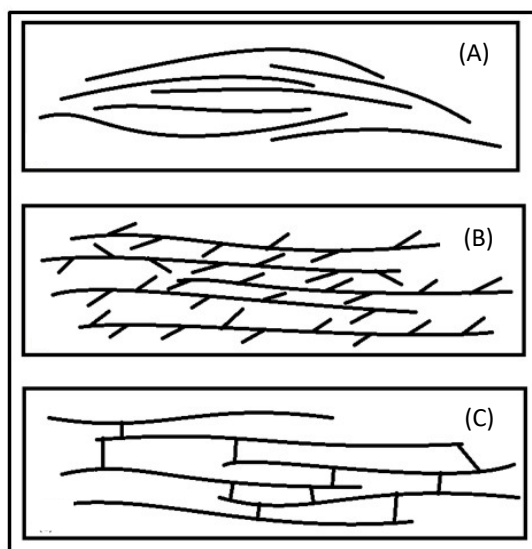
### 1.1. Polímeros

A palavra polímero é de origem grega, *polis* “muitos” e *meros* “partes”. Polímeros são moléculas com alta massa molar, acima de 10.000 g/mol, podendo chegar a 10.000.000 g/mol, e que possuem em sua estrutura a repetição de uma mesma unidade básica, denominadas meros, unidas por ligações covalentes. O número de meros da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização, sendo geralmente simbolizado por N ou DP (“*degree of polymerization*”). A matéria-prima para a formação de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Os polímeros podem ser sintéticos ou naturais<sup>31,32,33</sup>.

Tanto os polímeros sintéticos quanto os naturais são macromoléculas de diferentes massas moleculares, e, dependendo das condições de formação, as massas molares podem ser distribuídas por uma faixa muito grande ou ser agrupados próximo ao valor médio. Os polímeros são, em geral, moléculas amorfas. Entretanto eles podem ser semicristalinos, apresentando uma porção com cadeias alinhadas em redes regulares. Essa extensão de organização é indicada pelo grau de cristalinidade do polímero<sup>31</sup>.

Os polímeros podem ser classificados quanto a sua estrutura química, podendo apresentar cadeias sem ramificações, os quais são denominados polímeros lineares. Podem apresentar ramificações, e são denominados polímeros ramificados, com maior ou menor complexidade. Podem ainda exibir cadeias mais complexas, com ligações cruzadas, formando polímeros reticulados. A Figura 1 representa essas estruturas. Como consequência imediata da estrutura, surgem propriedades

diferentes no polímero, decorrentes de cada tipo de cadeia, especialmente em relação à fusibilidade (termoplásticos ou termofixos) e solubilidade<sup>32</sup>. Considerando a mobilidade relativa das moléculas (movimento Browniano), é possível compreender porque os polímeros lineares ou ramificados são, em princípio, solúveis em solventes adequados e passíveis de sofrer escoamento sob a ação de calor e pressão, enquanto que os polímeros com estrutura molecular tridimensional são insolúveis e infusíveis.<sup>34</sup>



**Figura 1. Representação de cadeias macromoleculares (A) cadeia sem ramificação (B) cadeia com ramificação e (C) cadeia reticulada<sup>32</sup>.**

Outra classificação para polímeros é quanto a sua composição, quando o polímero tem apenas um tipo de mero é denominado como homopolímero. Quando há mais de um tipo de mero, é designado de copolímero. Há, basicamente, três tipos de copolímeros; os copolímeros cujas unidades químicas não seguem qualquer sequência, dispondo-se ao acaso, são chamados copolímeros aleatórios ou randômicos ("*random polymers*"); não polímeros estatísticos ("*statistical polymers*"). No outro extremo, quando há perfeita regularidade de sequência, dispondo-se as unidades químicas diferentes de modo alternado, são chamados de copolímeros

alternados ("*alternate copolymers*"). Quando, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se sequências de unidades químicas iguais, o produto é denominado copolímero em bloco ("*block copolymers*")<sup>32</sup>. Neste trabalho o material polimérico estudado é copolímeros em blocos.

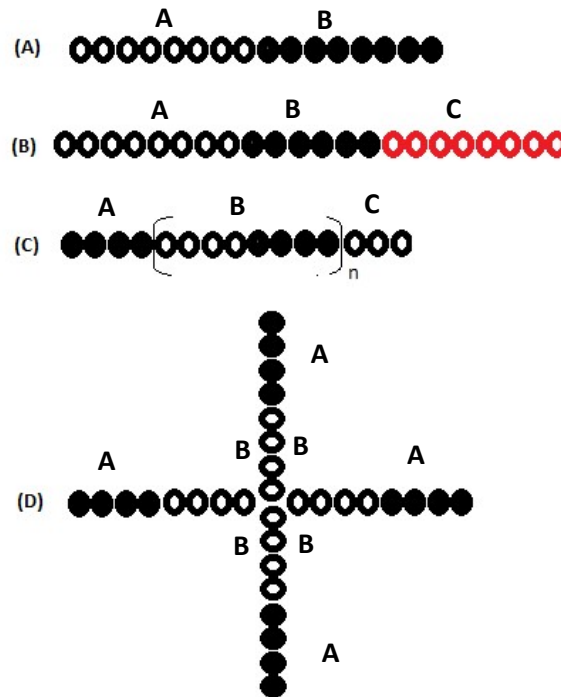
## **1.2. Copolímeros em blocos**

Os copolímeros em blocos são formados por uma sequência de monômeros do tipo **A** ligados covalentemente a uma sequência de monômeros do tipo **B**, os quais podem ser classificados em grupos de acordo com a disposição de seus blocos: diblocos, triblocos, multiblocos e estrela<sup>35</sup>.

Os copolímeros em blocos do tipo diblocos, triblocos e multiblocos são geralmente lineares com duas ou mais cadeias de polímeros ligados covalentemente em sequência, enquanto que o copolímero em blocos do tipo estrela compreende mais do que dois copolímeros em blocos lineares unidos covalentemente em um ponto de ramificação comum<sup>36</sup>. Esses copolímeros em blocos estão ilustrados na Figura 2.

Os copolímeros em blocos são úteis em muitas aplicações onde uma série de polímeros diferentes estão conectados entre si para formar um material com propriedades híbridas<sup>36</sup>.

Wang e colaboradores<sup>37</sup> demonstraram que a associação de um material polimérico conjugado PPV e com um não conjugado tri(óxido de etileno) na formação de um copolímeros em blocos, apresenta maior estabilidade térmica comparada aos materiais isolados e mantém as propriedades eletrônicas da porção conjugada que possibilita a sua aplicação em dispositivos eletrônicos.



**Figura 2. Ilustração dos diferentes tipos de polímeros em blocos: (A) diblocos, (B) triblocos, (C) multiblocos e (D) estrela.**

### 1.3. Polímeros conjugados (PCs)

Os polímeros conjugados (PCs) apresentam em sua estrutura um sistema de ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\pi$ ) alternadas ao longo de uma cadeia carbônica. Enquanto que uma ligação simples (ligação sigma,  $\sigma$ ) é forte e contém mais elétrons localizados, a ligação dupla,  $\pi$ , é mais fraca e contém elétrons menos localizados. Isso significa que os elétrons  $\pi$  podem exibir maior mobilidade quando comparados com elétrons  $\sigma$  pelo fato da conjugação resultar na formação de um orbital estendido<sup>1</sup>.

Quando um polímero conjugado apresenta uma cadeia bastante longa, os orbitais  $\pi$  (ligante) e  $\pi^*$  (anti-ligante) dão origem a bandas de energia, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda, todos os estados eletrônicos não ocupados, o qual é conhecido como HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) que

correspondem aos limites das bandas de valência e de condução, respectivamente, de forma muito semelhante ao observado em um semicondutor inorgânico. A diferença entre a energia de nível LUMO e a energia de nível HOMO é chamada de lacuna de energia (*gap*) do semicondutor ( $E_g$ )<sup>38</sup>.

Quando radiação constituída de fótons de energia maior que  $E_g$  incide sobre um material semicondutor, elétrons são retirados da banda de valência e promovidos à banda de condução, caracterizando a absorção desse fóton. Já um elétron na banda de condução, pode retornar à banda de valência (desde que haja um estado não ocupado) através da emissão de um fóton de energia igual à  $E_g$ . No caso de muitos polímeros conjugados, a energia  $E_g$  corresponde a fótons de luz visível, ou seja, esses polímeros têm a capacidade de absorver ou emitir luz visível e dependendo do polímero conjugado essa energia é da ordem de 1 a 3 eV <sup>39,40</sup>. Quanto menor a diferença entre os níveis de energia HOMO e LUMO, maior será a possibilidade do polímero formado apresentar boa condutividade. Uma menor banda de *gap*, pode ser conseguida através do aumento da conjugação da estrutura polimérica ou de um dopante<sup>2</sup>.

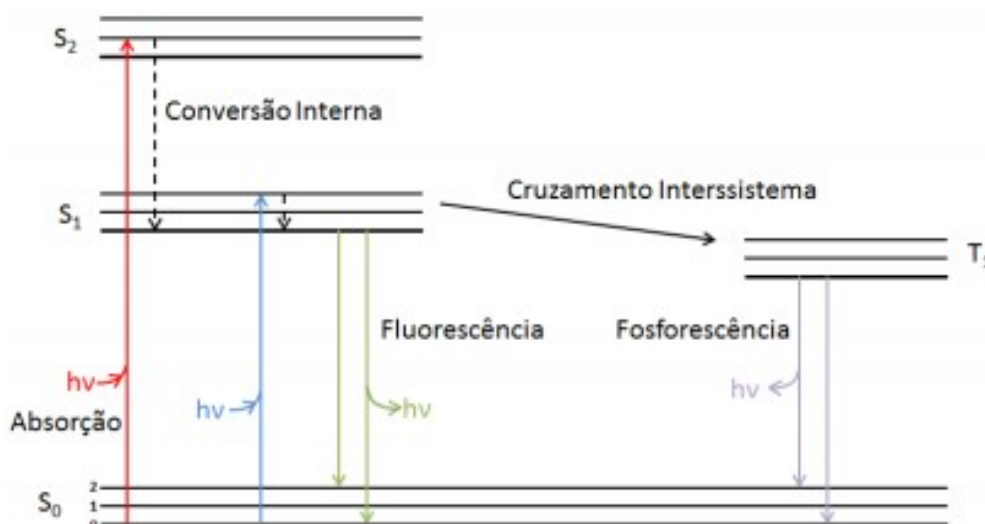
### **1.3.1. Processos de absorções e emissão**

À temperatura ambiente, grande parte dos elétrons das moléculas estão em seu estado eletrônico fundamental ocupando o nível vibracional mais baixo, e a partir da absorção de radiação eletromagnética esses elétrons são elevados para estados eletrônicos excitados. A excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução produz um estado excitado, com uma vacância (buraco), ou seja, um centro carregado positivamente na banda de valência. O par elétron-vacância pode se mover livremente ou mesmo de modo que exista interação tipo Coulomb entre eles, estados excitônicos. A recombinação entre estes portadores de carga pode

resultar na propagação de energia eletromagnética, processo de luminescência. No caso de absorção da luz é chamada de fotoluminescência (PL) e inclui fluorescência, quando a transição radiativa é permitida por spin entre dois estados de igual multiplicidade e fosforescência, se a transição é proibida por spin entre dois estados com diferentes multiplicidades <sup>41,75</sup>.

Após a absorção de energia e a promoção para um nível vibracional de um estado eletrônico mais excitado, a molécula irá rapidamente perder o excesso de sua energia vibracional na forma de calor através da colisão e decaimento para um nível vibracional mais baixo. Além disso, praticamente todas as moléculas que ocupam um estado eletronicamente excitado, podem, através de colisões internas, passar do nível vibracional mais baixo, de um estado superior, para um nível vibracional elevado de um estado vibracional mais baixo, que possui a mesma energia, ocasionando uma perda de energia durante esse processo. A partir desse estado a molécula poderá retornar para qualquer nível vibracional do estado fundamental, emitindo o excesso de sua energia. Quando esse decaimento ocorre entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade, ou seja, permitidas pela regra da conservação do spin, tem-se o fenômeno da fluorescência<sup>41</sup>.

Na Figura 3 temos o diagrama do Jablonski como é estudado na atualidade com a descrição dos processos de emissão radiativa e dissipação de energia na forma de calor. O  $h\nu$  corresponde à absorção ou emissão de energia e o sentido da flecha indica o caminho de cada evento. Os processos representados por conversão interna e cruzamento intersistema não são fenômenos que emitem energia na forma de luz, mas sim na forma de calor e reações químicas, respectivamente, e por isso não são observadas as frequências características de emissão<sup>42</sup>.



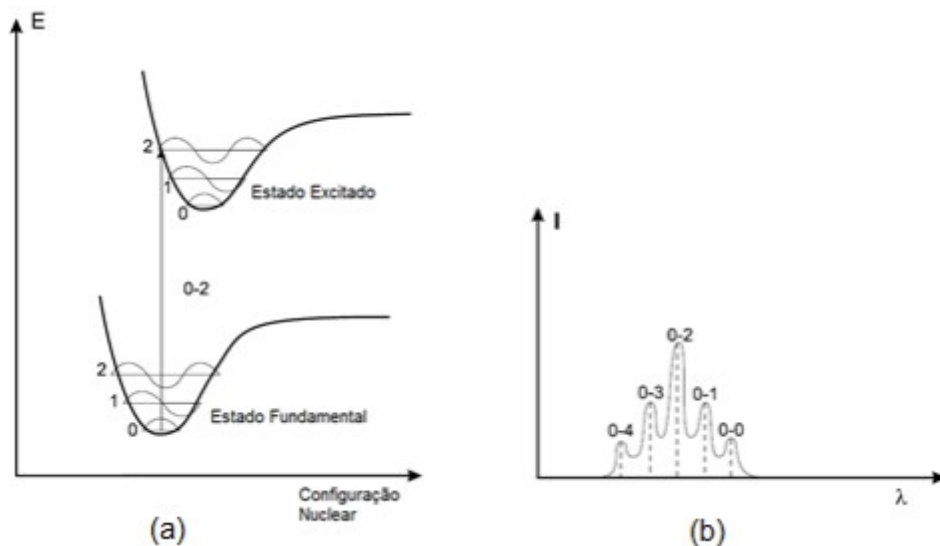
**Figura 3. Diagrama de Jablonski<sup>42</sup>.**

Uma maneira de interpretar os espectros de absorção e emissão é pelo princípio de Frank-Condon. Como a movimentação dos elétrons é muito mais rápida comparada ao movimento de vibração dos núcleos devidos à diferença de massa, o Princípio de Frank-Condon pressupõe que durante transições eletrônicas em moléculas, pode-se assumir que o núcleo estará na mesma posição antes e depois da transição. Portanto, se uma molécula realiza uma passagem para um novo estado vibracional durante uma transição eletrônica, este novo estado vibracional tem que ser compatível com a posição nuclear e com o momento do estado vibracional inicial da transição eletrônica em questão<sup>43</sup>.

A Figura 4 apresenta o esquema da transição entre dois estados eletrônicos com a representação das funções de onda de cada um deles. Observa-se em (a) as funções de onda para cada um dos estados fundamental e excitado do sistema molecular e que a transição 0-2 possui boa sobreposição entre as funções de onda, o que não é muito observado nas outras transições que podem ocorrer nesse sistema. Por conseguinte, maior é a intensidade de absorção para essa transição (Figura 4 (b)), e, uma vez que as outras transições possuem menor sobreposição



das funções de onda, menor é a intensidade de absorção para a transição que as representam<sup>42</sup>.

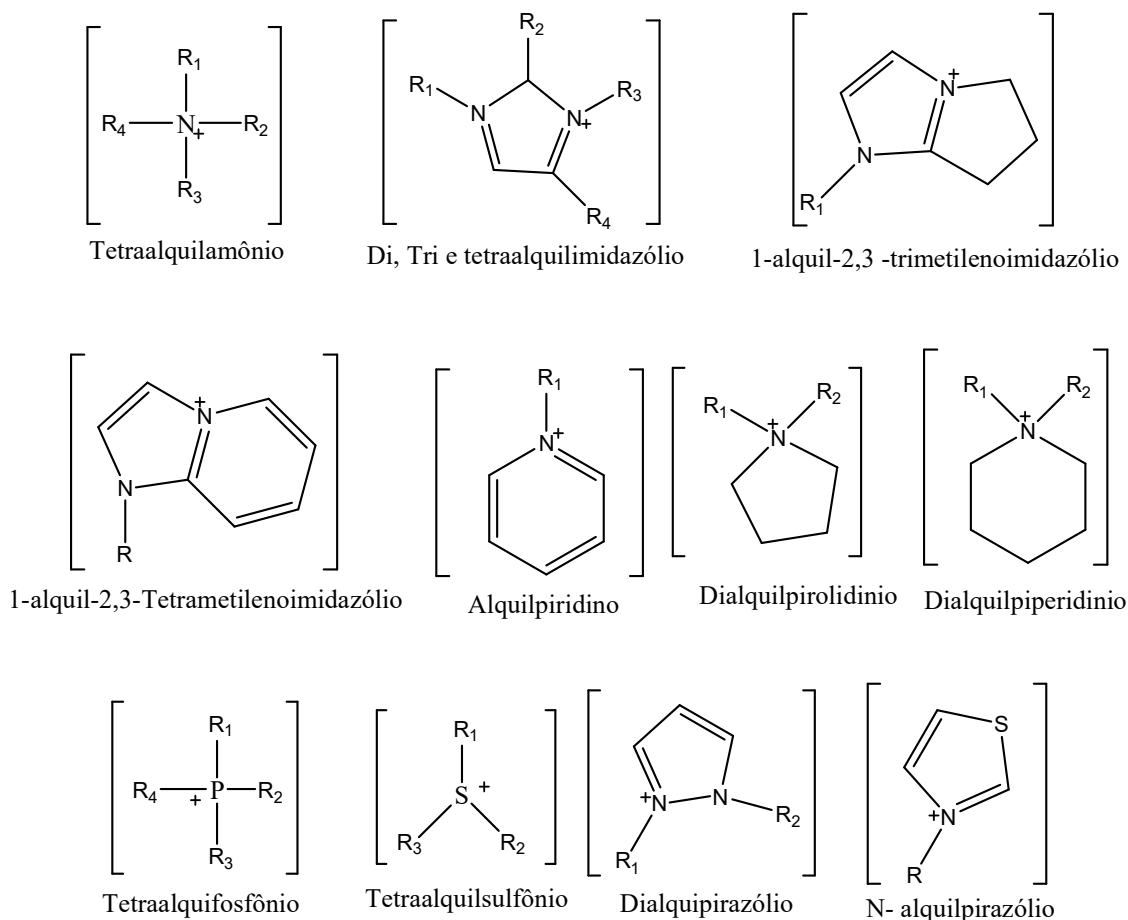


**Figura 4. Representação esquemática da transição entre dois níveis eletrônicos. (a) Transição eletrônica ocorrendo entre os níveis fundamentais e excitados. (b) Espectro de absorção que pode ser obtido para um sistema que apresenta a configuração das funções de onda.<sup>42</sup>**

#### 1.4. Líquido Iônico

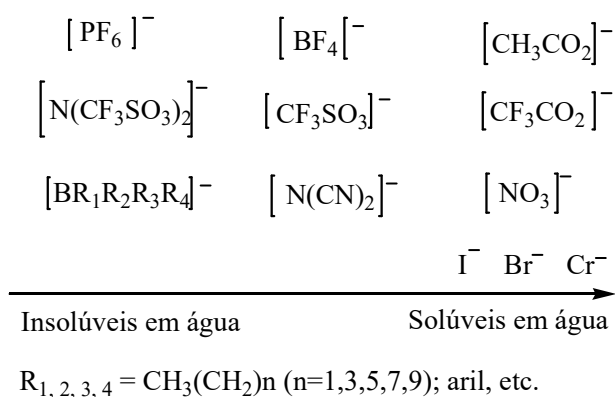
Líquidos iônicos (LI) são sistemas formados exclusivamente por íons e possuem como uma das características mais interessantes pontos de fusão abaixo de 100°C. São também conhecidos na literatura como sais fundidos à temperatura ambiente (*room temperature molten salts*), uma vez que são líquidos a 25°C e encontram-se também a designação sais auto-dissociáveis. A diferença entre os LI e os sais inorgânicos de ponto de fusão elevados está no tamanho dos íons. Geralmente os LIs são formados pela combinação de cátions orgânicos volumosos<sup>44,45</sup>. A Figura 5 e Figura 6 apresentam, respectivamente, exemplos de cátions e ânions formadores de LIs.

## Cátions



**Figura 5. Exemplos de cátions comuns nas estruturas de líquidos iônicos.**

## Ânions



**Figura 6. Exemplos de ânions comuns nas estruturas de líquidos iônicos.**

A combinação de cátions e ânions podem gerar muitos LIs com diferentes propriedades para fins específicos<sup>46</sup>. Conhecido na comunidade científica como

solventes verdes, os LIs foram primeiramente obtidos por Paul Walden, em seus trabalhos envolvendo sais nitrato de etilamônio no início do século XX. A partir do ano 2000, houve um crescimento acentuado no número de trabalhos publicados envolvendo líquidos iônicos, evidenciando o aumento no interesse pelo tema e importância que o mesmo vem alcançando na comunidade científica<sup>46</sup>.

Esse interesse é consequência da alta aplicabilidade nos mais diversos campos tecnológicos devido às propriedades que esses materiais apresentam, tal como maior estabilidade em temperaturas altas, maior condutividade iônica, janelas de potencial eletroquímico ampla e a capacidade de dissolver em grande número de substâncias orgânicas e inorgânicas de vários graus de polaridade <sup>47,48</sup>. A Tabela 1 apresenta as principais características dos líquidos iônicos de acordo com a classificação química dos íons que os compõem.

Os LIs também apresentam um grande potencial de absorventes de CO<sub>2</sub> e, devido ao impacto ambiental, a tecnologia de captura e armazenamento de dióxido de carbono ganha destaque <sup>49</sup>.

**Tabela 1. Principais características dos Líquidos Iônicos de acordo com a classificação química das espécies que os compõem<sup>50</sup>**

	<b>Classificação química</b>	<b>Características</b>
Cátions	Imidazólios mono-, di- e trissubstituídos	Sistemas padrão de cátions, sendo que os monossustituídos apresentam elevadas taxas de transferência de prótons e os trissubstituídos apresentam maior estabilidade às bases.
	Piridínios substituídos	Geralmente mais estáveis e com viscosidades similares às dos imidazóis.
	Pirrolidinas Substituídas	Sistema de cátion heterocíclico completamente saturado com elevada estabilidade às bases, alta estabilidade eletroquímica e baixa viscosidade.
	Amônios tetra-alquilas	Geralmente apresentam elevados ponto de

		fusão e viscosidade, com maior estabilidade eletroquímica, quando comparado às pirrolidinas substituídas.
	Fosfônios	Alta estabilidade térmica e carência de prótons ácidos, estável sob condições básicas e menos denso compardo com outros LIs
Ânions	Cloretos, Brometos e Iodetos	Matérias-primas para a maioria dos líquidos iônicos, utilizados para a obtenção de Lis.
	Tetrafluoroboratos e Hexafluorofosfatos	Sistemas de ânion padrão mais investigados.
	Bis(trifluorometilsulfonil)imidas	Obtenção de Lis hidrofóbicos e eletroquimicamente estáveis com baixa viscosidade.
	Trifluorometanossulfonados e Trifluoroacetatos	Ânions fluorinados padrão com propriedades de baixa viscosidade.

Os primeiros estudos sobre o uso de Lis como absorventes para CO<sub>2</sub> foram feitos por Blanchard e Brennecke nos anos de 1999 e 2001, respectivamente. Eles realizaram experiências de alta pressão que revelaram que o equilíbrio líquido-líquido entre CO<sub>2</sub> supercrítico e Lis continha uma significativa fração de CO<sub>2</sub> dissolvida na fase rica em LI, embora não tenha sido encontrada LI em CO<sub>2</sub>. A partir desses resultados, foi proposto que os absorventes à base de LI pudessem fornecer uma nova abordagem para remoção de CO<sub>2</sub> de fluxos de gás na indústria<sup>53</sup>Erro! Indicador não definido.. Desde então, uma grande quantidade foram relatados na literatura, os quais tem o intuito de compreender as relações entre a estrutura dos LI e com o CO<sub>2</sub> absorvido com o objetivo de aumentar a absorção do gás<sup>51, 52, 53, 54, 55, 56, 57</sup>.

### 1.5. Polímero e líquido iônico

Materiais poliméricos e líquidos iônicos, são matérias com propriedades distintas, que despertam enorme interesse em suas aplicabilidades individuais em diversas

áreas, quando associados podem proporcionar materiais com melhores desempenhos.

Recentemente os LIs vem sendo utilizados na ciência de polímeros principalmente como meio de polimerização em diferentes processos<sup>58,59,60,61,62,63</sup>, contudo, são investigados também como novos eletrólitos<sup>64</sup>. A flexibilidade do *design* molecular dos LIs permite a preparação de diversos LIs com funcionalidades eletroquímicas, como transporte de prótons, elétrons e íons de lítio, sendo, portanto, materiais promissores na aplicação eletroquímica<sup>65</sup>.

Como já mencionado anteriormente polímeros conjugados atraem muitos interesses devidos às suas aplicações em dispositivos eletroquímicos, incluindo baterias, capacitores, displays eletrocromáticos e outros, porém alguns problemas de desempenho limitam a sua aplicação como, por exemplo, baixa estabilidade ambiental e vida útil curta no ciclo eletroquímico entre os estados de oxidação. Um dos trabalhos mais citados na literatura é o de Wen Lu e colaboradores<sup>66</sup> que traz soluções para esse tipo de problemas com a associação de polímero conjugado com LI, mostrando uma melhora na vida útil no ciclo eletroquímico com a utilização de três polímeros conjugados: polianilina, polipirrol e politiofeno associados ao líquido iônico formados pelo cátion 1-butil-3-metil-imidazolio e os ânions tetrafluoroborato ou hexafluorofosfato.

## **2. Motivação e Objetivos**

Com a visão de obter um material polimérico em blocos com maior flexibilidade, maior solubilidade em solventes orgânicos, com propriedades eletrônicas e seletivo a moléculas como CO<sub>2</sub>, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar um copolímero em bloco derivado do poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e do

poli(óxido etileno) (PEG) com a inserção do líquido iônico bis(tri-fluorometanosulfonil)imidato de butil-trimetil-amônio.

### 3. Parte experimental

#### 3.1. Síntese

A síntese do polímero em blocos de PPV/PEG foi realizada em três principais etapas: a primeira etapa a obtenção do monômero de PPV com a utilização da trifenilfosfina, a segunda com a obtenção do PEG mesilato e a terceira etapa com a junção do monômero de PPV com PEG para a obtenção do PPV/PEG.

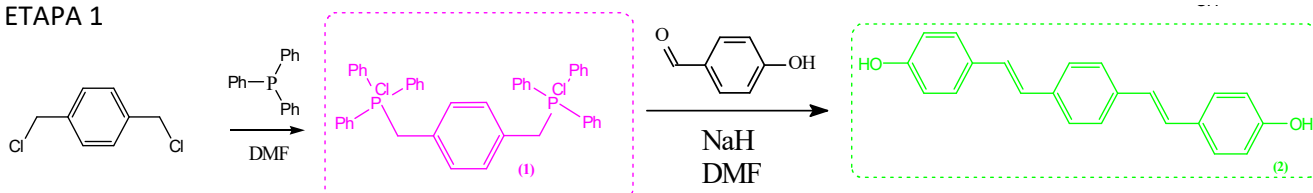
A primeira etapa consiste na obtenção do composto (trans,trans)-2,5-bis-(4-hidroxi)estirilbenzeno (composto 2 – monômero) através de uma primeira reação com trifenilfosfina e uma segunda reação, usando o método de Wittig<sup>67,68,69</sup>, como apresentado no Esquema 1.

O composto 1 (p-xylylenebis(triphenylphosphonium chloride)) ilustrado no esquema 1, foi obtido através da utilização de um balão conectado a um condensador de refluxo, tubo secante com sílica gel, agitação magnética e aquecimento, onde foram introduzidos o  $\alpha,\alpha'$ -*p*-xileno (5,71 mmol), trifenilfosfina (11,43 mmol) em 25 mL de dimetilformamida (DMF). O meio reacional permaneceu sob refluxo por 24 horas, em seguida foi resfriado a temperatura ambiente e o filtrado em vácuo (rendimento de 80%).

O composto 2 (trans,trans)-2,5-bis-(4-hidroxi)estirilbenzeno foi obtido utilizando um balão de três vias, conectado a um condensador de refluxo, equalizador, tubo secante, agitação magnética, no qual foram introduzidos hidreto de sódio, DMF (este foi destilado previamente) e *p*-fenilenobis(cloreto de trifenilfosfonio) (composto 1), e a mistura reacional permaneceu sob agitação por duas horas em temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se lentamente uma solução de *p*-

hidroxibenzaldeído (46,5 mmol) em DMF e a mistura reacional permaneceu em agitação por 12 horas em temperatura ambiente. A mistura reacional resultante foi neutralizada com ácido clorídrico 1 molar até o pH 6. Foi realizada a filtração a vácuo com a mistura reacional a temperatura ambiente (rendimento de 75%).

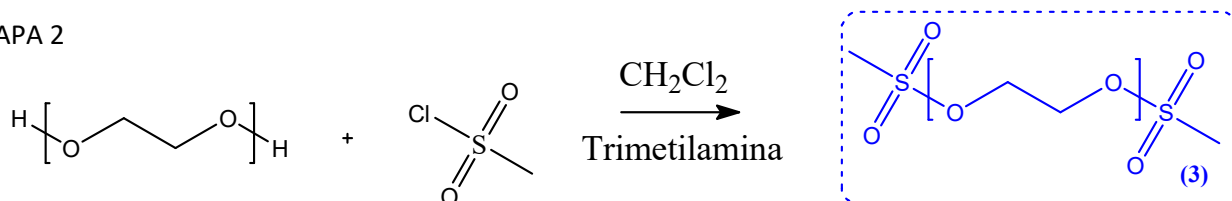
#### ETAPA 1



#### Esquema 1. Esquema da primeira etapa, obtenção do monômero de PPV.

A segunda etapa consiste na obtenção do polietilenoglicol mesilato (PEG bis mesilato), como pode ser visualizado no Esquema 2. Em um béquer de 100 mL sob agitação e em banho de gelo foram adicionados 1,2 mL (15,86 mmol) de cloreto de metanossulfonilo em 30 mL de diclorometano e 5,0 g (1,26 mmol) de PEG 4000 mais 0,8 mL (3,0 mmol) de trietilamina em 30 mL de diclorometano. A solução permaneceu sob agitação e em banho de gelo por 2 horas. O precipitado foi lavado 3 vezes com éter<sup>70</sup> (rendimento de 85%).

#### ETAPA 2

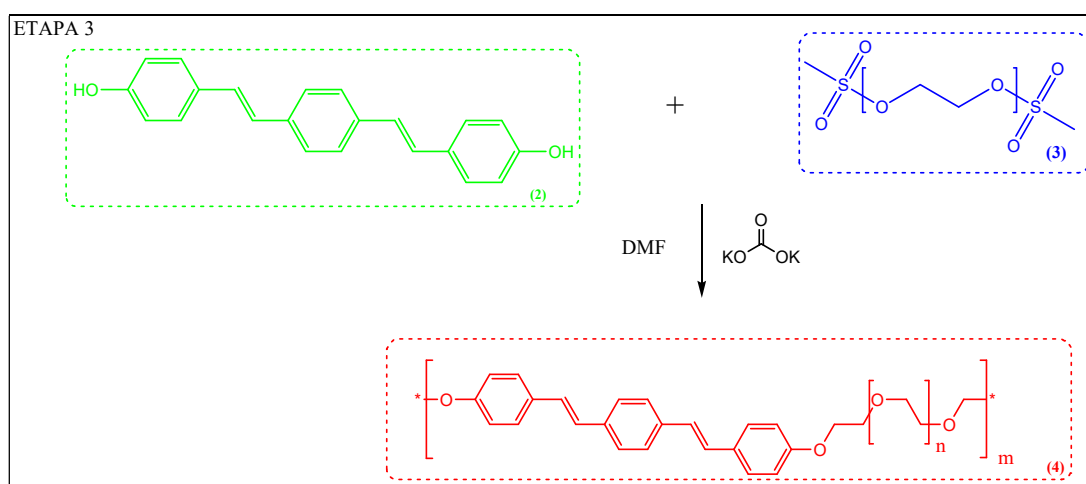


#### Esquema 2. Segunda etapa realizada para obtenção do PEG mesilato.

A terceira etapa consiste na polimerização com oligoetileno glicol bis mesilato. Em um balão de três vias, conectado a um condensador de refluxo, equalizador, tubo secante, agitação magnética, foram introduzidos 0,26 g (0,82 mmol) do

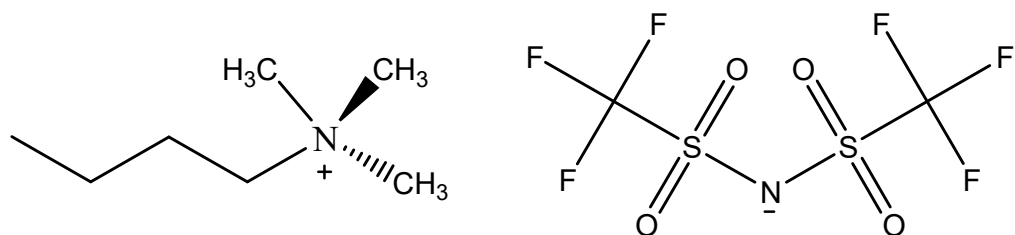


monômero (composto 2), 0,96 g (0,90mmol) de PEG bis(mesilato) (composto 3), 0,34 g (2,46 mmol) de carbonato de potássio e 9 mL de DMF (previamente destilado). A mistura reacional permaneceu em agitação e aquecimento (95°C aproximadamente) por 72 horas. Em seguida foi resfriada, foram adicionados 50 mL de água deionizada, extração com diclorometano e secagem com sulfato de sódio anidro. O solvente foi rotoevaporado e o sólido obtido amarelo (Esquema 3) foi armazenado (rendimento de 70%).



### 3.2. Incorporação PPV/PEG + LI *via* úmida

O líquido iônico (LI) utilizado foi bis(tri-fluorometanosulfonil)imideto de butil-trimetil-amônio, estrutura apresentada na Figura 7, material disponível no grupo e já em estudo pelo professor Dr Leonardo e o grupo LMH.<sup>71</sup>



**Figura 7. Estrutura do líquido iônico bitriflorometanosulfonilimideto de butiltrimetil amônio.**

A incorporação do líquido iônico e o copolímero foi realizada em duas proporções em massa de 1:1 e 3:1 (polímero:LI). O material polimérico PPV/PEG<sub>400</sub> foi dissolvido em 100 µL de diclorometano e em seguida realizou a adição do LI nas massas descritas na Tabela 1. A mistura foi homogeneizada e deixada em repouso em temperatura ambiente até a completa evaporação do solvente.

***Tabela 2. Massas utilizadas para a incorporação PPV/PEG + LI***

Descrição	PPV/PEG (mg)	LI (mg)
PPV/PEG + LI (1:1)	14,8	15,3
PPV/PEG + LI (3:1)	22,5	7,5

### 3.3. Caracterização

#### 3.3.1. Espectroscopia de UV- Visível

Os espectros de absorção foram obtidos com o auxílio do equipamento Espectrofotômetro UV-Visível da Agilent modelo G1103B, de 200 a 800 nm em cubeta de quartzo de 0,5 cm de caminho óptico e com diclorometano como solvente.

Para o preparo das soluções da curva do monômero de PPV, pesou-se 1,02 mg em um micro balança analítica do modelo XP26 da Mettler Tolloed e diluiu para um balão volumétrico de 10 mL com diclorometano. Para completa diluição foi necessário a utilização de 10 minutos em banho de ultrassom. A concentração final da solução estoque é de 0,102 mg/mL.

A curva de calibração do monômero de PPV foi preparada a partir da solução estoque, a Tabela 3 apresenta os volumes utilizados e as respectivas concentrações obtidas.

**Tabela 3. Tabela de preparo para a curva de PPV**

<b>Solução estoque PPV</b>	<b>Volume utilizado (mL)</b>	<b>Volume do balão (mL)</b>	<b>Concentração final (mg/mL)</b>
<b>Solução 1</b>	0,4	5	$8,16 \times 10^{-3}$
<b>Solução 2</b>	0,6	5	$1,224 \times 10^{-2}$
<b>Solução 3</b>	0,8	5	$1,632 \times 10^{-2}$
<b>Solução 4</b>	1,0	5	$2,040 \times 10^{-2}$
<b>Solução 5</b>	1,2	5	$2,448 \times 10^{-2}$

Para o preparo da solução de PPV/PEG<sub>400</sub> pesou-se 3,00 mg do material para um balão de 10 mL utilizou-se diclorometano para a solubilização da solução. Nesse caso não foi necessário a utilização do banho de ultrassom. E seguida com um

auxílio de uma micropipeta transferiu-se 0,2 mL dessa solução para um balão volumétrico de 5 mL e completou-se o volume com diclorometano. Obtendo-se uma concentração final do material de  $1,60 \times 10^{-2}$  mg/mL.

As soluções das associações do material polimérico com o Líquido Iônico foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL com diclorometano como solvente, sem o uso de ultrassom para a dissolução das amostras. Foram pesados 1,682 e 1,621 mg de PPV/PEG<sub>400</sub> + LI (3:1) e PPV/PEG<sub>400</sub> +LI (1:1), obtendo assim as concentrações finais de  $1,682 \cdot 10^{-2}$  mg/mL e  $1,621 \cdot 10^{-2}$  mg/mL respectivamente.

### **3.3.2. Espectroscopia de Fluorescência**

Para o ensaio de espectroscopia de Fluorescência foi utilizado o espectrofotometro da Horiba Science do modelo E, com excitação em 360 nm, cubeta de quartzo de 1cm de caminho óptico.

As soluções utilizadas nesse ensaio estão descritas na seção ensaios de UV-visível. Para a avaliação da fluorescência do monômero de PPV utilizou-se a solução 3 da curva de calibração. Foi utilizado o primeiro máximo obtido na curva de absorção como valor do comprimento de onda de excitação.

Para o ensaio em sólido foi utilizado uma porção do material a ser analisado e com o auxílio de um suporte adequado foi alocado no equipamento e excitado no mesmo comprimento de onda do ensaio de solução.

### **3.3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier**

#### **(FTIR)**

Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram obtidos utilizando o equipamento IRPrestige- 21 (*Shimadzu*), na faixa de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$

com resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$  e em 128 *scans*. As amostras foram analisadas na forma de pó em uma mistura na proporção de 1:3 com KBr (brometo de potássio).

#### 3.3.4. Termogravimetria (TGA)

Os dados de termogravimetria foram obtidos na balança do Equipamento DTG-60 (*Shimadzu*), de 25 a  $800^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sob atmosfera de nitrogênio com cadinho de platina. A Tabela 4 apresenta os valores de massa utilizada em cada uma das amostras analisadas.

**Tabela 4. Massas das amostras do ensaio de termogravimetria**

Amostra	Massa (mg)
PPV	9,996
PEG <sub>4000</sub>	5,081
LI	27,467
PPV/PEG <sub>4000</sub>	10,568
PPV/PEG <sub>4000</sub> +LI (1:1)	4,469
PPV/PEG <sub>4000</sub> +LI (3:1)	9,854

#### 3.3.5. Análise por Difração de Raio-X

Para o ensaio de difração de raio-X utilizou-se o equipamento Bruker D2 Phase em ângulos de  $2\theta$  de  $5^{\circ}$  a  $40^{\circ}$  com incremento de  $0,02^{\circ}$  no tempo de 0,2 segundo/incremento.

### 3.3.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os dados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidos com o equipamento DSC-60 (*Shimadzu*), de 0 a 500°C a 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de ar de 50 mL/min. A Tabela 5 apresenta os valores de massa utilizada em cada uma das amostras analisadas.

**Tabela 5. Massas das amostras do ensaio de DSC**

Amostra	Massa (mg)
PPV	1,616
PEG <sub>4000</sub>	1,145
PPV/PEG <sub>4000</sub>	1,199
PPV/PEG <sub>4000</sub> +LI (1:1)	1,505
PPV/PEG <sub>4000</sub> +LI (3:1)	1,384

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

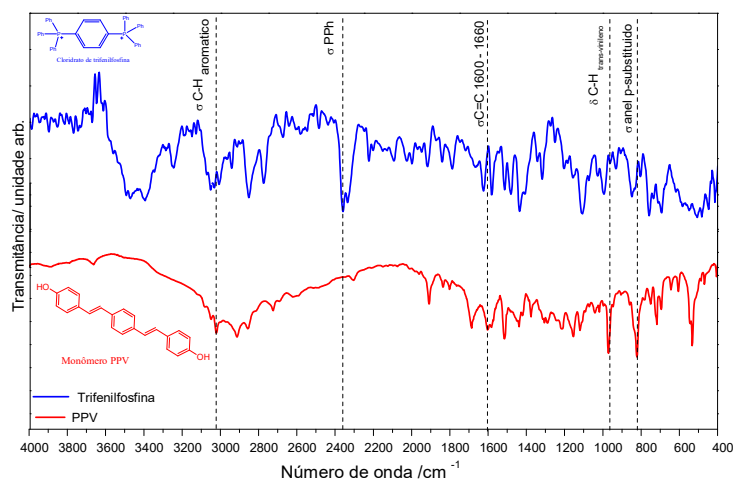
A síntese do material polimérico foi monitorada através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR dos compostos obtidos na primeira etapa de síntese (composto 1: cloreto de trifenilfosfina e composto 2: trímero de PPV) estão apresentados na Figura 8, com destaques para as principais bandas características.

Primeiramente destacam-se as bandas correspondentes ao estiramento do anel *para*-substituído em  $817\text{ cm}^{-1}$ , da deformação angular da ligação C-H em  $996\text{ cm}^{-1}$  e da região de  $1600 - 1670\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento da ligação C=C observados em ambos os espectros, porém com pequenos deslocamentos. Esta mudança pode ser relacionada à conjugação que resulta em produzir um pequeno deslocamento para frequências mais baixas e aumentando a intensidade<sup>72</sup>.

A banda em  $2350\text{ cm}^{-1}$  observada apenas no espectro da trifenilfosfina corresponde ao estiramento da ligação P-C. O não aparecimento desta banda no material formado pode ser considerado mais um indício da formação do produto, isto é, do monômero de PPV.

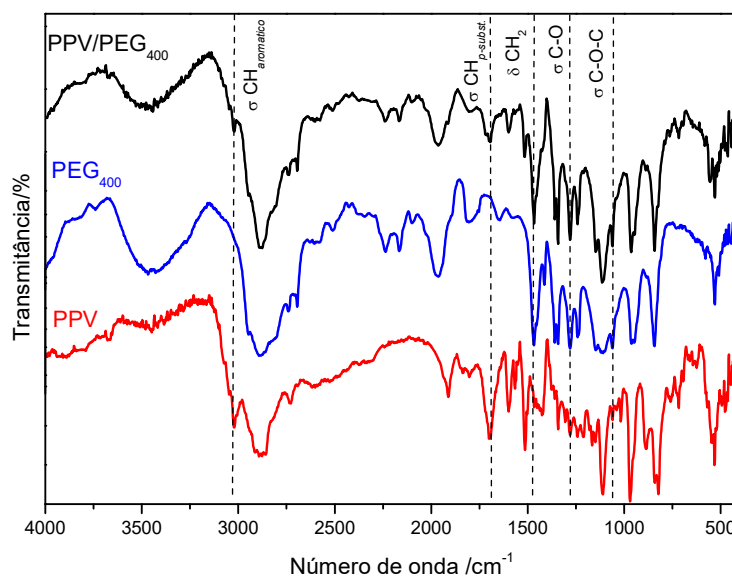
Com o objetivo de melhor compreender o material polimérico obtido, optou-se por comparar os espectros no infravermelho por transformada de Fourier obtidos do polímero e do monômero que é um trímero do PPV (composto 2). Estes dois compostos apresentam características importantes quanto à luminescência, uma vez que a intercalação de anéis benzílicos e grupos vinílicos promovem ao material características de um semicondutor. Apesar da semelhança na estrutura quanto à

parte conjugada, o material polimérico ainda apresenta um segmento não conjugado que conferirá propriedades distintas como melhor solubilidade, melhor resistência térmica e mecânica.



**Figura 8. Espectro de FTIR dos compostos sintetizados no monômero PPV.**

A Figura 9 apresenta os espectros de infravermelho do PPV, do PEG<sub>4000</sub> e do material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub>, de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 9. Espectrômetro de FTIR do monômero (PPV), do PEG<sub>4000</sub> e a associação PPV/PEG<sub>4000</sub>.**



Pode-se observar que o material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub> apresenta bandas características tanto do PPV como do PEG<sub>400</sub>, as quais estão em destaque. As bandas em 1058 e 1284 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento da ligação C-O e C-O-C respectivamente, e em 1533 cm<sup>-1</sup>, a deformação angular CH<sub>2</sub><sup>72</sup> pode ser observada tanto no espectro no FTIR do PEG<sub>4000</sub> como do material polimérico PPV/PEG<sub>400</sub>. As bandas características do monômero PPV, como os estiramentos C-H foram observados também no monômero PPV/PEG<sub>4000</sub>.

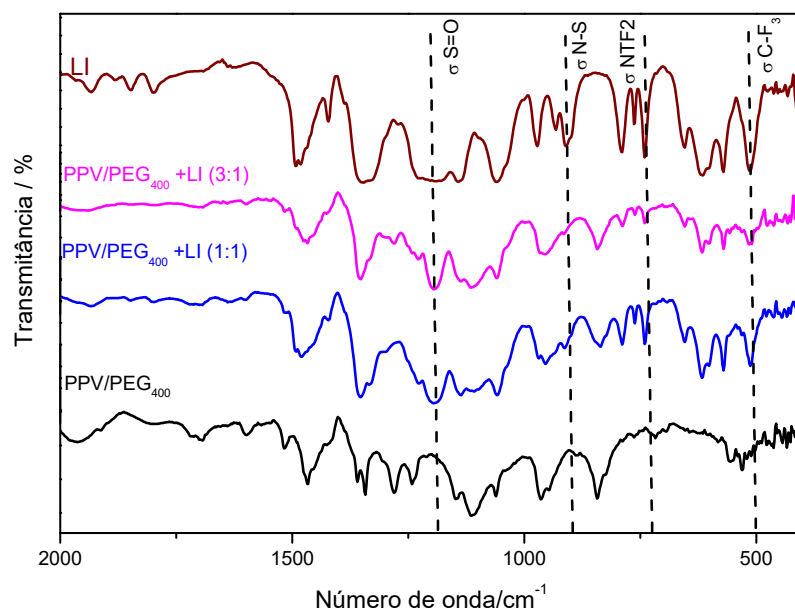
Uma característica importante foi a ausência de uma nova banda no material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub>. Este resultado era o esperado, uma vez que o novo material tem como característica a junção dos materiais de partida (vide esquema 3). A única diferença está na deformação angular de C-O-H que aparece em 1440-1220 cm<sup>-1</sup>, frequentemente mascarado pelas deformações CH<sub>3</sub><sup>72</sup>. Este resultado se dá devido ao desaparecimento da banda referente ao grupo OH (esquema 3). As demais bandas do espectro estão em concordância com a literatura<sup>73</sup>. No trabalho reportado por Cacialli *et al.* os autores reportam uma proposta de síntese similar ao desenvolvido nesta dissertação e os resultados obtidos também são muito semelhantes em termos de espectro de FTIR.

As incorporações do material polimérico em blocos com o LI (PPV/PEG + LI) também foram caracterizadas através da técnica de FTIR, como pode ser observado na Figura 10. Para efeito de comparação a Figura 10 é composta pelos espectros do LI, e do polímero antes da incorporação e com as duas proporções de LI.

Analizando-se o espectro do líquido iônico, percebe-se que este apresenta ligações C-N para o cátion e S=O, CF<sub>3</sub> e N-S para o ânion. Para uma melhor

comparação, as bandas correspondentes a esses três modos de vibração estão em destaque na Figura 10.

Para a associação do material polimérico com o LI, observa-se um novo espectro que é uma sobreposição das bandas já existentes nos materiais de partida. Contudo, observa-se pequenos deslocamentos das bandas correspondentes ao LI na associação, onde o estiramento da ligação  $\text{CF}_3$  no LI isolado aparece em  $512\text{cm}^{-1}$  e na associação com o material polimérico ela surge em  $515\text{ cm}^{-1}$ ; o estiramento da ligação N-S no LI é de  $613\text{ cm}^{-1}$  e para a associação passa a ser  $617\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento característico do ânion  $\text{NTF}_2$  no LI é de  $738\text{ cm}^{-1}$  e para a associação passa a ser  $742\text{ cm}^{-1}$ . Há ainda citar a diferença observada na banda correspondente ao estiramento da ligação  $\text{S}=\text{O}$ , para o LI observa-se uma banda alargada enquanto que na associação foi observado um estreitamento dessa banda. Tais observações demonstram uma pequena interação física entre o material polimérico e o LI, os átomos de oxigênio do segmento PEG são capazes de interagir com os cátions do líquido iônico. Geralmente esses deslocamentos são observados para número de onda menores<sup>74</sup>, diferentemente observado nesse estudo. A interação entre o material polimérico e o LI pode ser comprovado nos resultados principalmente de emissão e difração de raio-X.

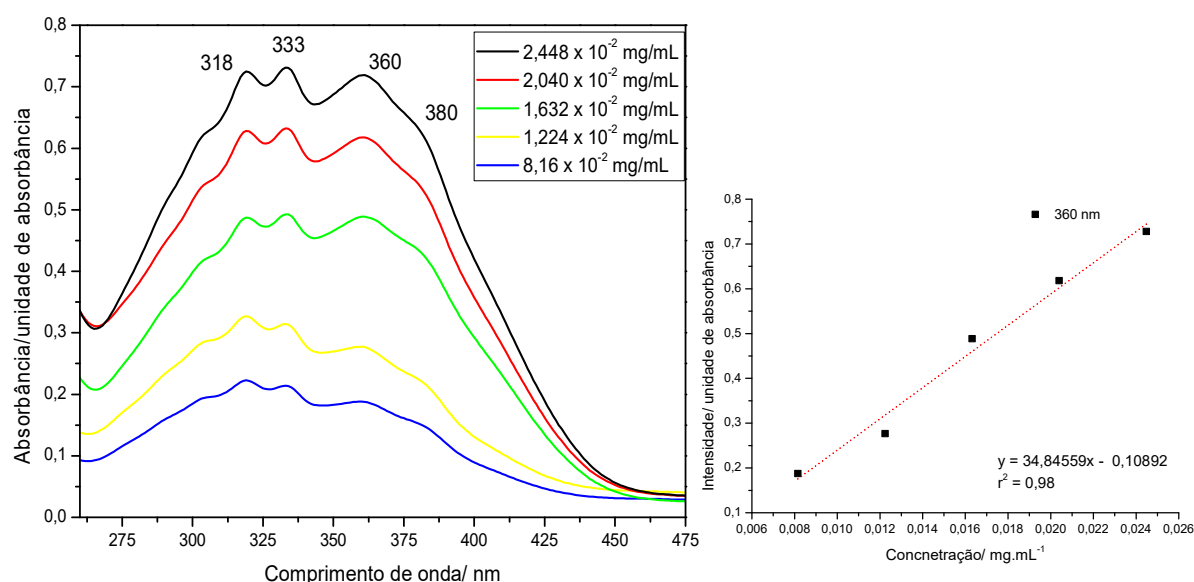


**Figura 10. Espectro de FTIR do PPV/PEG<sub>4000</sub>, líquido iônico (LI) e as incorporações do material polimérico em blocos com o LI (PPV/PEG<sub>4000</sub> + LI).**

#### 4.2. Espectrometria de UV-Visível

Em processos de absorção e emissão, além de processos intercadeias que ocorrem simultaneamente estão associados efeitos de desordem conformacional e processos de múltiplos decaimentos. Outras variáveis também controlam a região espectral e o perfil de bandas no espectro como comprimento efetivo de conjugação e a distribuição desses tamanhos. Em polímeros conjugados, quanto maior o tamanho efetivo da conjugação, mais deslocados para valores menores de energias estarão os espectros eletrônicos de absorção e de emissão da molécula. O comprimento efetivo da conjugação está limitado pelo surgimento, aleatório, de torções entre as unidades monoméricas adjacentes. Esse ângulo de torção interfere na deslocalização dos elétrons  $\pi$ , fazendo com que o comprimento da conjugação seja muito menor que o comprimento físico da macromolécula. Isso gera uma variação estatística do comprimento da cadeia e ocasiona um alargamento espectral da banda de absorção<sup>75</sup>.

O espectro de absorção na região do UV-Visível do trímero de PPV pode ser visualizado na Figura 11 e apresenta uma curva com cinco concentrações diferentes ( $8,16 \times 10^{-3}$ ,  $1,224 \times 10^{-2}$ ,  $1,632 \times 10^{-2}$ ,  $2,040 \times 10^{-2}$  e  $2,448 \times 10^{-2}$  mg/mL) em diclorometano. Nos cinco espectros apresentados pode-se verificar a presença de três máximos em 318, 333 e 360 nm e o início da transição de absorção de  $\pi - \pi^*$  ocorrendo em 360 nm (3 eV), apresentando características de semicondutor. Essa região de transição corresponde a região ultravioleta se estendendo para a região do visível (275 a 440 nm), comprovando assim a coloração amarela observada do material<sup>72</sup>. Como era esperado a mudança da concentração da solução não alterou o aspecto, isto é, não houve nenhum deslocamento dos máximos de absorção, nem contribuiu para a formação ou desaparecimento de novas bandas. É possível visualizar na Figura 11 (b) a relação linear da concentração do trímero de PPV e a intensidade de absorção.

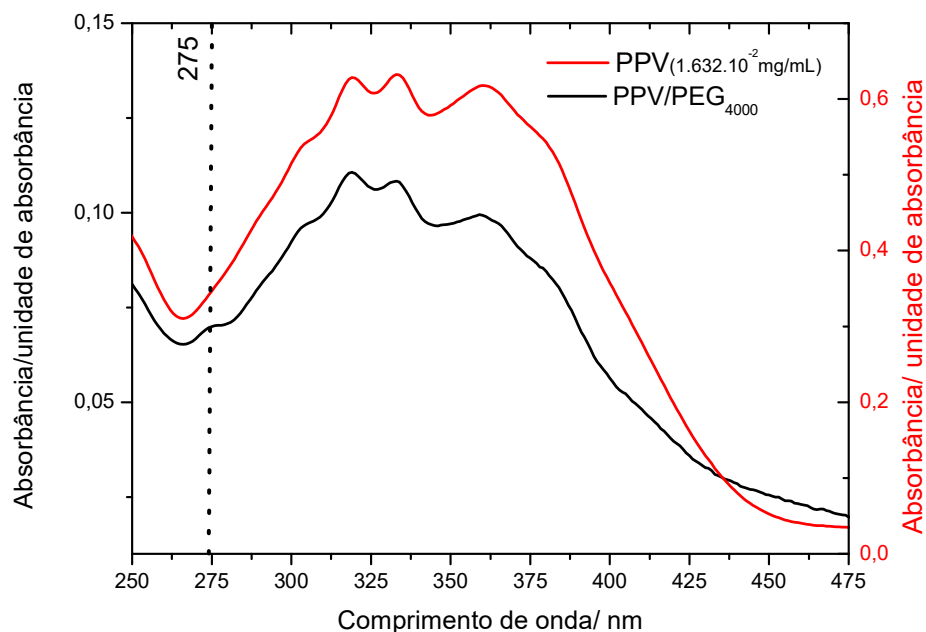


**Figura 11. (a) Espectro na região do UV- Visível do PPV em cinco concentrações diferentes. (b) Relação de concentrações *versus* intensidades de absorção em 360nm.**

A Figura 12 apresenta o espectro de absorção em solução de diclorometano na região do UV-Visível do PPV/PEG<sub>4000</sub> (espectro na cor preta) e o espectro do PPV (espectro na cor vermelha), ambos em solução com diclorometano na mesma concentração de  $1,6 \cdot 10^{-2}$  mg/mL

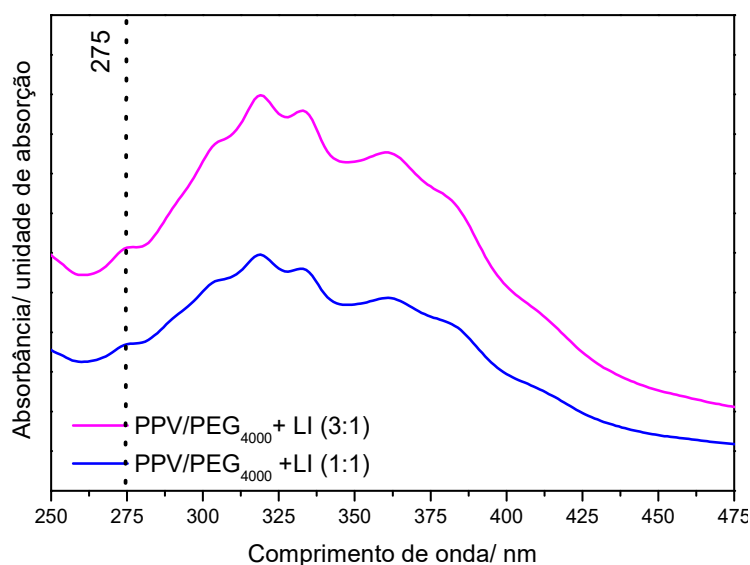
Há uma diferença de intensidade de absorção entre o PPV isolado e o material polimérico em blocos PPV/PEG<sub>4000</sub>. Tal resultado é devido a menor quantidade em massa do material conjugado (trímero de PPV) presente no material. Outra diferença observada é em relação ao perfil de absorção, onde o material PPV/PEG<sub>4000</sub> apresenta um ombro em 275 nm diferentemente do material isolado PPV, o qual corresponde a transição proibida (fraca)  $n - \pi^*$  do efeito indutivo do oxigênio proveniente do PEG<sup>72</sup>.

Os resultados de absorção observado em solução com diclorometano do copolímero PPV/PEG<sub>4000</sub> são parecidos com os observados no trabalho de Lu Zhu<sup>76</sup>, onde apresenta o espectro de absorção UV-Visível do material PPV em associação com o PEG 200 e 600 em solução com clorofórmio, observando a transição de absorção  $\pi - \pi^*$  em aproximadamente em 375 nm. A diferença de 5 nm (380 e 375 nm) observada entre na primeira transição de absorção  $\pi - \pi^*$  dessa dissertação e o trabalho de Lu Zhu está associada a influência do solvente. A utilização de solventes polares (diclorometano) proporciona um deslocamento para comprimentos de onda maiores em transições do tipo  $\pi - \pi^*$ <sup>72</sup>.



**Figura 12. Espectro na região UV-Visível do PPV (eixo da direita) e o material PPV/PEG<sub>4000</sub> (eixo da esquerda).**

A Figura 13 apresenta o espectro em solução de diclorometano, em mesma concentração, para o material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub> associado ao LI nas proporções de 3:1 e 1:1 do material poliméricos. A intensidade de absorção associada a proporção em massa do material é maior a absorção para a associação de 3:1 do material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub>. Este resultado já era esperado uma vez que este material possui maior quantidade de PPV. Além disso, é possível verificar que a associação com o líquido iônico (LI) não apresentou alteração no perfil de absorção, ou seja, não observou deslocamentos de máximos. Os máximos de absorção observados são os mesmos do material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub>. O que é observado é apenas uma diferença de intensidade entre os máximos. Este resultado está relacionado com o processo de associação do LI e o polímero, promovendo interações que acabam refletindo no processo de absorção do material. Vale a pena mencionar que o espectro de absorção do LI não foi inserido porque o mesmo não apresenta tal espectro.



**Figura 13. (a) Espectro na região do UV-Visível da associação do PPV/PEG<sub>4000</sub> com o Líquido Iônico (LI) nas proporções de 3:1 e 1:1. (b) Espectro na região do UV-Visível do PPV/PEG<sub>4000</sub>.**

#### 4.3. Espectroscopia de Fluorescência

A emissão dos materiais PPV, PPV/PEG<sub>4000</sub> e as associações do PPV/PEG<sub>4000</sub> com o LI nas proporções de 3:1 e 1:1 foram realizadas em solução com diclorometano e em estado sólido com excitações em 360 nm (primeiro máximo de absorção observado), como descrito em 3.3.2.

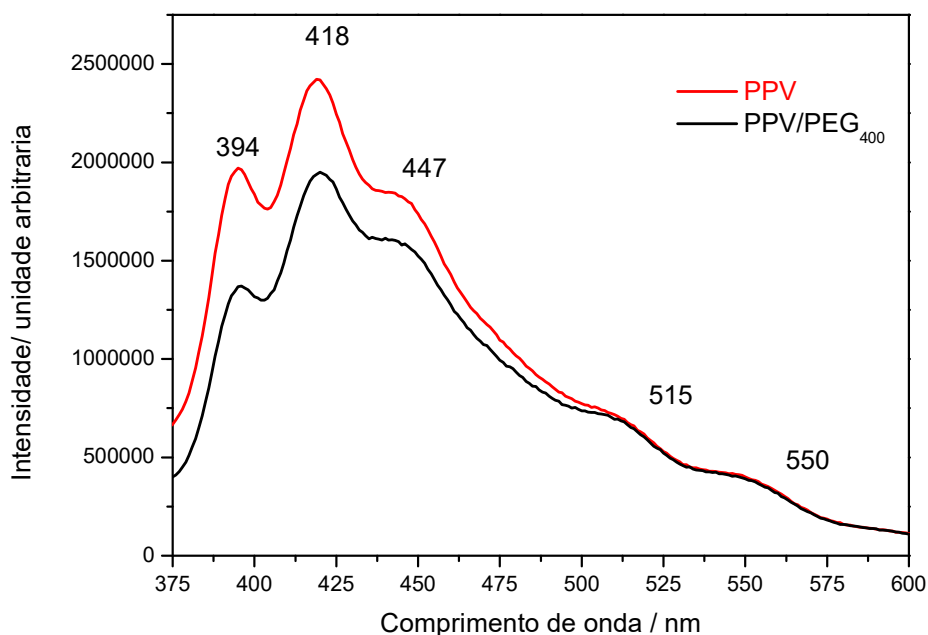
##### 4.3.1. Em solução:

A Figura 14 apresenta o espectro de fluorescência para o monômero e PPV (trímero) e o copolímero em blocos de PPV/PEG<sub>4000</sub> das soluções em diclorometano. Nota-se que não há especulariedade dos espectros de emissão com os respectivos espectros de absorção, isso porque em sistemas poliméricos reais a especulariedade de absorção e emissão nem sempre é observada<sup>75</sup>.

Ao avaliar os espectros de emissão do PPV e do PPV/PEG<sub>4000</sub>, podemos observar uma diferença de intensidade, esse fato está relacionado à proporção de

material conjugado (PPV) no material em blocos (PPV/PEG<sub>4000</sub>), uma vez que ambas as soluções estão na mesma concentração.

Em relação ao perfil de emissão, podemos observar a presença de três máximos em 394, 418 e 447 nm no espectro do PPV e dois ombros em 515 e 550 nm. E o mesmo perfil se mantém no material em blocos PPV/PEG<sub>4000</sub>. Diferentemente do observado nos espectros de absorção, a porção PEG no material polimérico em blocos não atribuiu diferença no perfil de emissão do material comparado ao PPV isolado.



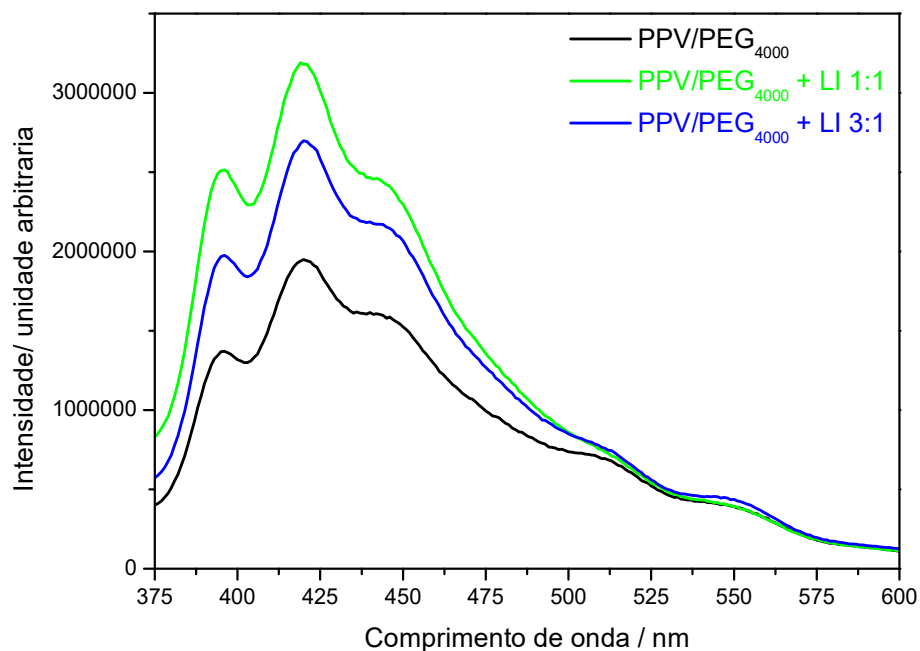
**Figura 14. Espectro de Fluorescência de PPV e PPV/PEG<sub>4000</sub>.**

A Figura 15 apresenta os espectros de emissão do PPV/PEG<sub>4000</sub> e as associações com o líquido iônico (LI) em solução de diclorometano, ambos na concentração de 1,6 mg/mL. Podemos observar que a associação do líquido iônico ao material em blocos PPV/PEG<sub>400</sub> não alterou o seu perfil de emissão. Contudo observa-se a interação com o LI promove uma maior emissão do material formado.



Esta intensidade está relacionada a quantidade de LI inserido na associação, uma vez que quanto maior a quantidade de LI mais intenso observou-se as bandas.

O polímero sozinho apresenta interações inter e intracadeias. Este é um resultado considerado normal uma vez que as cadeias poliméricas estão todas enoveladas. A presença do LI diminui este enovelamento, entrando no meio da cadeia polimérica. Isso acaba refletindo em uma emissão mais eficiente em comparação ao material puro. Este fato já foi observado antes em sistemas híbridos envolvendo polifluorenos e argila, onde a presença deste material conseguiu inclusive, promover uma modulação do espectro de emissão do fluoreno estudado<sup>77</sup>. Em outro trabalho estudado também pelo grupo<sup>78</sup> onde tinha-se a formação de uma blenda de polímero conjugado e um não conjugado, observou-se a presença do material não conjugado portou-se como uma matriz melhorando a emissão do polímero conjugado. Mais ainda, pode-se dizer que esta nova blenda precisava apenas de 5% do polímero conjugado para se observar a mesma emissão que quando do polímero puro.

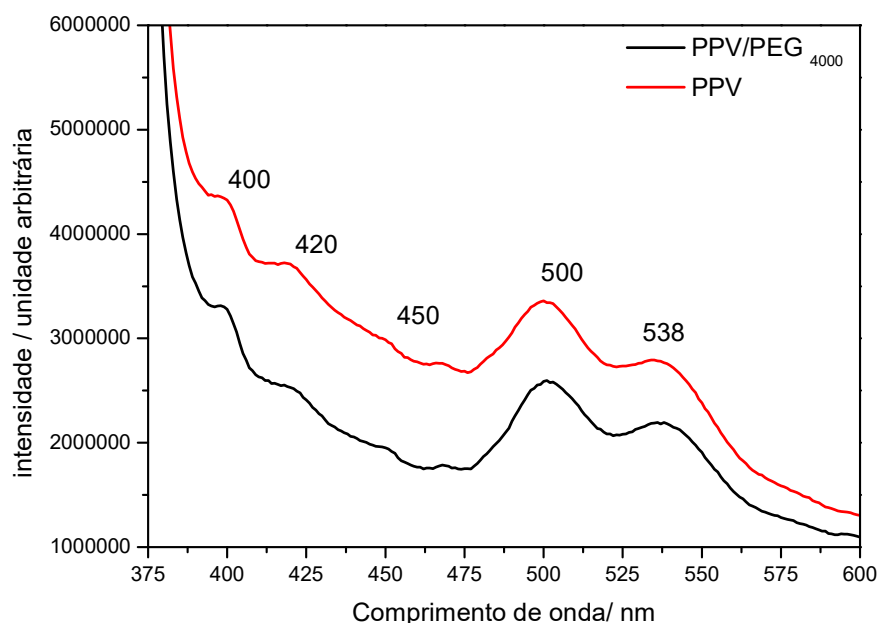


**Figura 15. Espectro de fluorescência de PPV/PEG 4000 e as associações com o Líquido Iônico (LI) nas proporções de 3:1 e 1:1 de material polimérico e LI.**

#### **4.3.2. Sólido:**

Através do ensaio de emissão no estado sólido foi possível observar uma pequena alteração no perfil de emissão para o PPV/PEG<sub>4000</sub> associado ao LI na proporção 3:1, diferentemente dos resultados observados na emissão em solução.

Primeiramente avaliando o espectro do monômero PPV contra o PPV/PEG<sub>4000</sub>, Figura 16, podemos observar que ambos compostos apresentam o mesmo perfil de emissão, isto é, dois máximos em 500 e 538 nm e três ombros em 400, 418 e 450 nm. Comparando o perfil obtido em solução como perfil em sólido, nota-se diferenças em relação a definição das bandas e um pequeno deslocamento para maiores comprimentos de onda, tal diferença pode indicar a presença de agregados quando em estado sólido<sup>79</sup>.

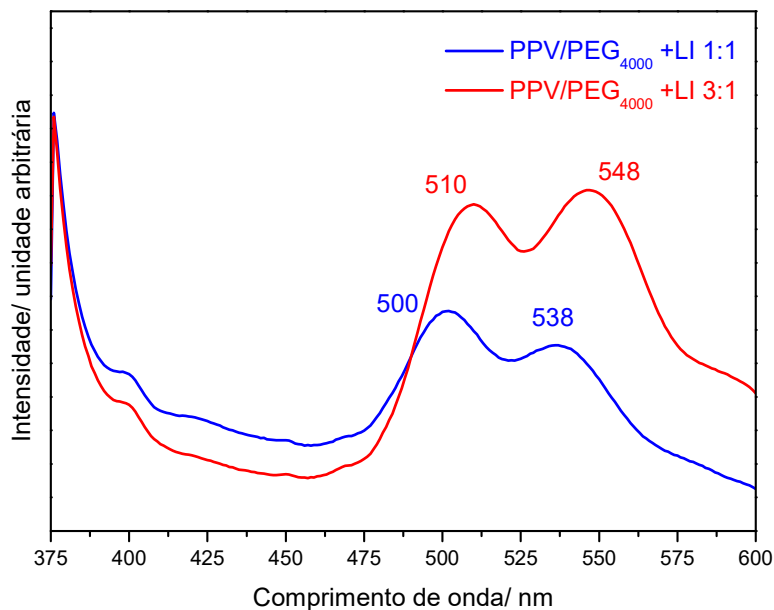


**Figura 16. Espectro de fluorescência no estado sólido para o PPV e PPV/PEG<sub>4000</sub>.**

No entanto quando o material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub> está associado ao LI encontramos uma pequena diferença de máximos obtidos nos espectros entre as proporções de 1:1 e 3:1 (Figura 17). Analisando-se primeiramente estas duas curvas, pode-se observar que o material com maior quantidade de LI teve os seus máximos mais deslocados para o azul, quando comparado ao material 3:1. No estado sólido as interações são mais fortes que quando em solução e os processos de agregações podem ser vistos com mais intensidade. O deslocamento para o vermelho indica um maior processo de agregação do material e de interação dos mesmos. Desta forma era de se esperar que o material com maior quantidade de LI tivesse uma emissão mais para o azul.

Contudo, quando se analisa os resultados aqui obtidos com o polímero puro (PPV/PEG<sub>4000</sub>) observa-se que a presença do LI, independente da quantidade promove um deslocamento para maiores comprimentos de onda, como pode-se observar na Figura 17. Este fato mostra a interação dos materiais que, em solução

melhorava os processos inter e intracadeias, mas que aqui, no estado sólido apesar desta melhora o processo de agregação se sobressai.



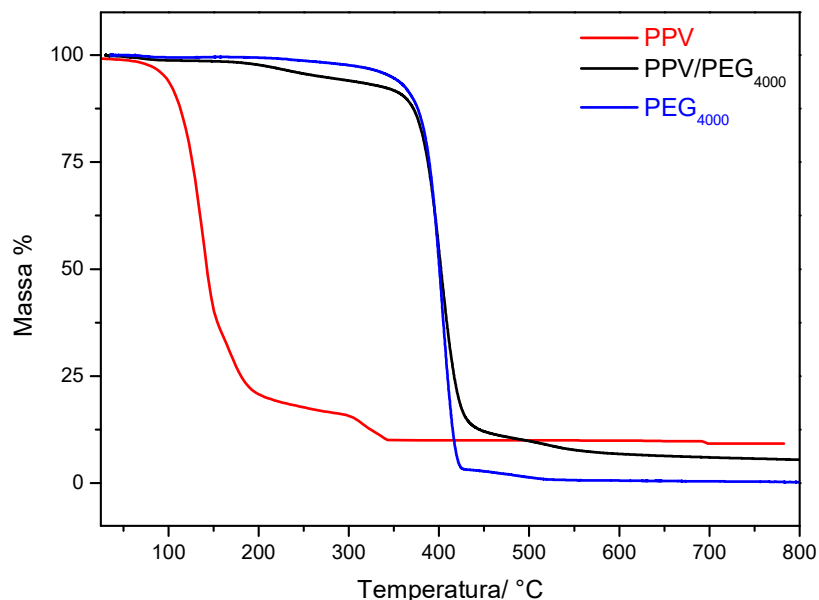
**Figura 17. Espectro de fluorescência no estado sólido para a associação do PPV/PEG<sub>4000</sub> com o LI nas proporções de 3:1 e 1:1.**

#### **4.4. Termogravimetria (TGA)**

Através da análise termogravimétrica podemos avaliar a perda de massa do material ao longo do seu aquecimento. A Figura 18 apresenta as respectivas curvas termogravimétrica (TGA) dos materiais: monômero PPV, o PEG<sub>400</sub> e o material polimérico em blocos PPV/PEG<sub>4000</sub>. As temperaturas *onset*, temperaturas de pico e porcentual de perda de massa são apresentados na Tabela 6.

A curva de TGA da cor azul na Figura 18 corresponde ao PEG<sub>4000</sub> isolado. Analisando-se esta curva, observa-se que a mesma apresenta majoritariamente um grande evento, com início em 377 °C e com perda de massa de 96%. Este evento está relacionado a degradação do material. Para o monômero de PPV isolado (curva em vermelho), observa-se dois eventos bem distintos, com temperaturas de 151 e

300° C. O primeiro evento, com maior percentual de perda de massa, 60,3%, corresponde a degradação do material.



**Figura 18. Curvas TGA para o monômero PPV, o PEG<sub>4000</sub> e o material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub>.**

Para o polímero em blocos PPV/PEG<sub>4000</sub>, curva preta, o que se observa-se primeiramente, é uma curva muito mais parecida com a do PEG puro. Analisando os dados, percebe-se que esta curva apresenta três eventos nas temperaturas *onset* de 186, 376 e 441°C com perdas de massa de 6,3, 81,5 e 5,2% respectivamente como pode ser visualizado na Tabela 6.

Para a associação PPV/PEG o evento com temperatura de 186°C pode estar relacionada a degradação do segmento PPV. Contudo, vale salientar que para o polímero puro observa-se um valor 35 °C mais baixo. Este aumento no início da degradação pode ser relacionado à maior estabilidade do PPV formado neste material. O próximo evento, em 376 °C pode ser relacionada a degradação do segmento PEG. Comparando-se com o material isolado, observa-se uma diferença

de 11 °C a mais, proporcionando, da mesma maneira como foi observado para o PPV, maior estabilidade na degradação do segmento PEG<sub>4000</sub>.

***Tabela 6. Temperaturas e respectivas perdas de massa para cada evento observado nas curvas de TGA para o PEG<sub>4000</sub>, PPV e PPV/PEG<sub>4000</sub>***

	PEG <sub>4000</sub>			PPV/PEG <sub>4000</sub>			PPV		
Evento	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda massa (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda massa (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda massa (%)
1	377	403	96	186	241	6,3	151	170	60,3
2	450	437	3,5	376	388	81,5	300	322	6
3	--	--	--	441	532	5,2	--	--	--

Com as diferenças observadas podemos dizer que a associação PPV e PEG favoreceu a estabilidade térmica do material. Resultado semelhante foi descrito por Lu Zhu<sup>76</sup>, onde apresenta um estudo com associações de PPV/PEG<sub>2000</sub> e PPV/PEG<sub>6000</sub>, ou seja, com tamanhos diferentes da cadeia do PEG utilizado neste trabalho (400 para o presente trabalho). O resultado da literatura mostra que houve pequena estabilidade térmica entre os dois polímeros formados, ou seja, o polímero com PEG<sub>6000</sub> apresentava uma estabilidade térmica de 10 °C em relação ao outro material. Este fato foi atribuído pelos pesquisadores a diferentes estruturas de agregação dos materiais. Apesar da literatura não reportar o valor obtido exato, as curvas obtidas mostram que o início da degradação da associação PPV/PEG é bem próxima ao obtido neste trabalho. Contudo os autores atribuíram a primeira etapa de degradação ao PEG e a segunda ao PPV. Em nosso estudo conseguimos verificar

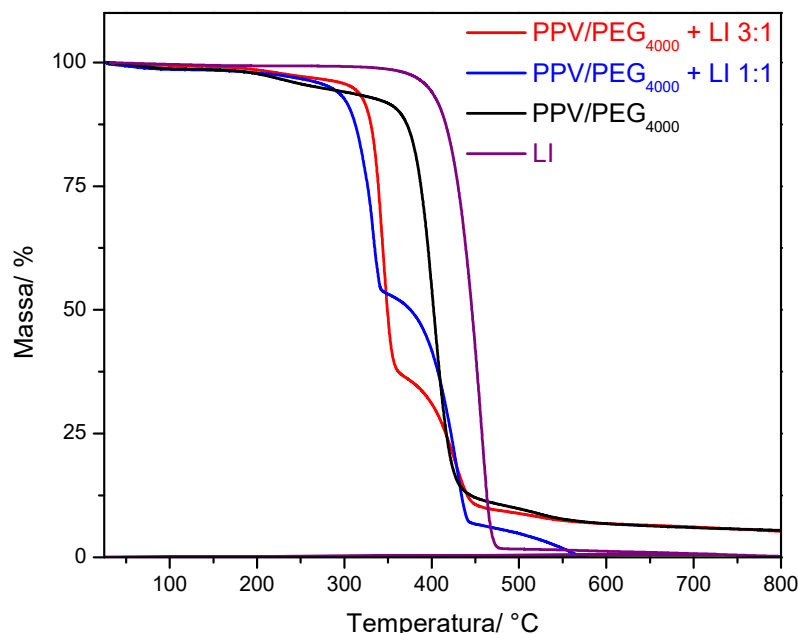
que isso se dá de maneira inversa, porque a degradação do PPV acontece primeiro, como pode ser visto nos gráficos realizados dos segmentos separados.

As curvas de TGA para a associação do material polimérico e do líquido iônico nas proporções de 3:1 e 1:1 (PPV/PEG<sub>4000</sub>:LI) são apresentadas na Figura 19 e os valores de temperatura *onset*, temperatura de pico e percentual de perda de massa dos respectivos compósitos estão apresentados na Tabela 7.

Observa-se que o LI apresenta apenas um evento com início de degradação em 419 °C. A curva de TGA do material PPV/PEG<sub>4000</sub> + LI tanto na proporção de 3:1 como 1:1 possuem três eventos. Comparando-se com os gráficos do material sem o líquido iônico percebe-se que esta inserção promoveu uma nova etapa de degradação e, além disso, os novos gráficos ficaram mais bem “definidos”.

Os valores de início de degradação para as associações com LI são, apesar de próximos, diferentes para os dois casos em 325 e 306 °C no primeiro evento e 390 e 388 °C para o segundo evento e 448 e 463 °C para o terceiro evento para as proporções 3:1 e 1:1 respectivamente (Tabela 7).

Isso resulta em uma diferença de aproximadamente 20°C no primeiro evento (correspondente a porção PPV), 2°C no segundo evento (correspondente a porção PEG) e 15°C no terceiro evento (correspondente a porção do LI). Tal resultado pode representar que quanto maior a proporção de LI na associação mais desorganizado pode estar a estrutura cristalina do material.



**Figura 19. Curvas TGA para o LI, PPV/PEG<sub>4000</sub> e PPV/PEG<sub>4000</sub> + LI nas proporções de 3:1 e 1:1.**

Através dos valores de temperaturas da Tabela 7 podemos observar que o segundo evento da associação do material polimérico com o LI, em ambas as associações, é superior a temperatura correspondente ao segundo evento do material polimérico isolado. A mesma observação pode ser feita para o terceiro e quarto evento do material polimérico associado ao LI, mostrando que a associação dessas duas estruturas proporcionou uma maior estabilidade térmica, uma vez que a temperatura *onset* de degradação do material associado comparado com os materiais individuais é maior.



**Tabela 7. Temperaturas e respectivas perdas de massa para cada evento observado nas curvas de TGA para o LI e PPV/PEG<sub>4000</sub> nas proporções de 3:1 e 1:1**

	LI			PPV/PEG <sub>4000</sub> + LI (3:1)			PPV/PEG <sub>4000</sub> + LI (1:1)			PPV/PEG <sub>4000</sub>		
Evento	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda massa (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda massa (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda massa (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda massa (%)
1	419	450	99	205	343	3	208	235	3	186	241	6,3
2	--	--	--	325	376	60	306	329	43	376	388	81,5
3	--	--	--	390	417	26	388	397	47	441	532	5,2
4	--	--	--	448	461	3	463	500	7,5	--	--	--

#### **4.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

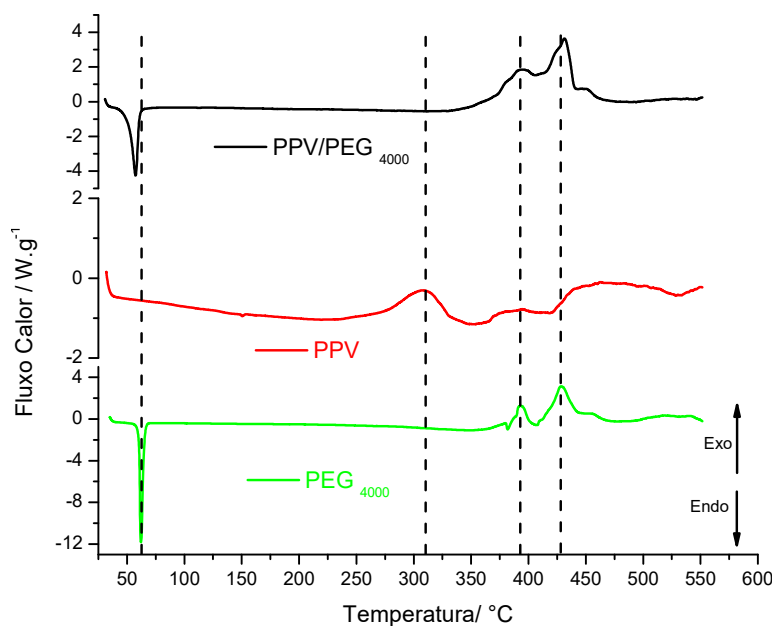
A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada. Geralmente é utilizada para determinar a temperatura de fusão, cristalização, transição vítrea e degradação e suas respectivas entalpias.

A Figura 20 apresenta a curva de DSC do PEG<sub>4000</sub>, do PPV e da associação PPV/PEG<sub>4000</sub>. Primeiramente podemos observar na curva do PEG a presença de três picos, um endotérmico e dois exotérmicos, o primeiro pico, endotérmico, correspondente a temperatura de fusão do material puro com temperatura de pico de 59°C, valor de acordo com o reportado pela literatura<sup>80</sup>. Os outros dois picos observados, eventos exotérmicos, com temperatura de pico (Tp) de 390 e 428 °C,

correspondem à degradação do material. Valores em concordância com a curva de TGA observada na Figura 18 deste documento.

Na curva de DSC do PPV é possível observar um primeiro evento exotérmico com temperatura *onset* de 276 °C e temperatura de pico ( $T_p$ ) de 308°C. Também podemos observar um desnível na linha de base da curva de DSC por volta de 100°C, tal evento também foi observado na curva de TGA (queda de massa em 151°C) do material e pode estar associado a degradação do PPV.

A curva de DSC do material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub> apresenta três picos, um endotérmico com temperatura *onset* de 48°C e temperatura de pico ( $T_p$ ) de 58°C corresponde ao ponto de fusão. E os outros dois picos exotérmicos com temperaturas extrapolada *onset* de 397 e 417°C, corresponde a degradação da porção PEG<sub>4000</sub> do material. O pico correspondente a fusão do material apresenta um alargamento de banda comparado ao PEG<sub>4000</sub> isolado, sinalizando uma diminuição de cristalinidade.



**Figura 20. Curva de DSC do PEG<sub>4000</sub>, PPV e PPV/PEG<sub>4000</sub>.**

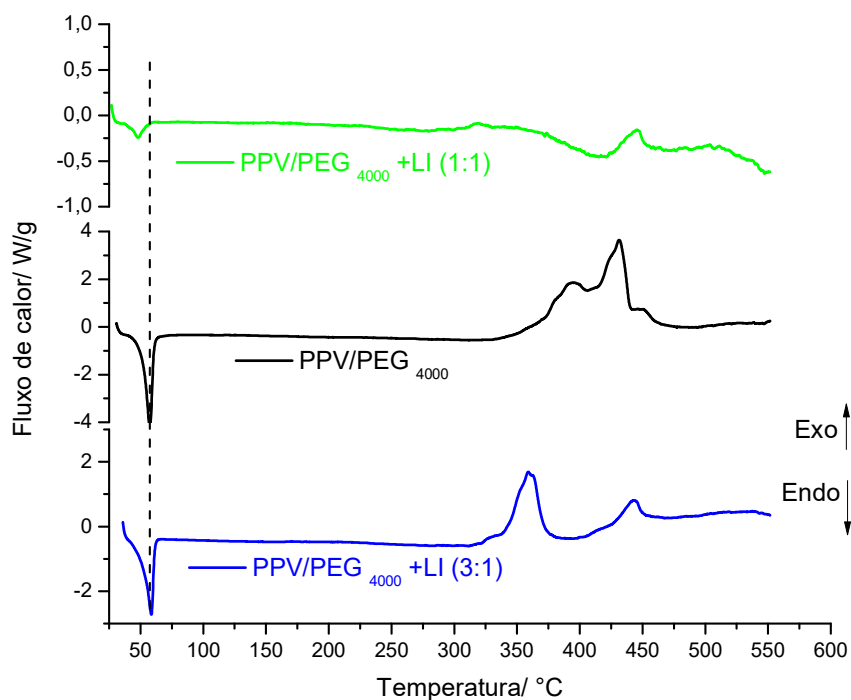
A Tabela 8 apresenta as temperaturas dos respectivos eventos observados nas curvas de DSC para o PPV, o PEG e o material polímero PPV/PEG<sub>4000</sub>. Onde podemos comparar as temperaturas *onset* e as temperatura de pico. Nota-se pequenas diferenças nas temperaturas *onset* e temperatura de pico para o material isolado PEG<sub>400</sub> e o PPV/PEG<sub>4000</sub>, principalmente para o primeiro evento, fusão do PEG. Podemos observar temperaturas *onset* e de pico inferiores (diferença de 9 e 4°C nas temperaturas *onset* e temperatura de pico, respectivamente) do PPV/PEG<sub>4000</sub> comparado com o PEG isolado. Uma diferença ainda maior é observada na associação do PPV/PEG<sub>4000</sub> ao LI na proporção de 1:1. Tal diferença pode estar relacionada à organização do material, quanto menor a temperatura de fusão menos rígido o material se apresenta.

**Tabela 8. Valores de temperatura observados na curva de DSC para o PPV, o PEG<sub>4000</sub> e o material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub>**

	PEG <sub>4000</sub>		PPV/PEG <sub>4000</sub>		PPV	
Evento	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)
1	57	62	48	58	276	308
2	381	391	367	391	--	--
3	409	428	416	461	--	--

As curvas de DSC das associações do PPV/PEG<sub>400</sub> com o LI estão apresentadas na Figura 21. Podemos observar diferente comportamento na associação proposta principalmente na proporção 1:1 do material polimérico com o LI. Ou seja, quanto maior a concentração de LI na associação mais diferente é comportamento comparado com o material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub>.

A curva de DSC da associação PPV/PEG<sub>4000</sub> + LI na proporção de 3:1 de material polimérico apresenta três picos, um endotérmico e dois exotérmicos, semelhante ao material PPV/PEG<sub>4000</sub>. Porém um deslocamento de temperatura principalmente nos eventos exotérmicos. Já a curva de DSC da associação PPV/PEG<sub>4000</sub> + LI na proporção 1:1 apresenta dois picos, um endotérmico correspondente a fusão do PEG e o outro exotérmico. Nota-se a possível perda do segundo evento comparada com o PPV/PEG<sub>4000</sub> e PPV/PEG<sub>4000</sub> + LI 3:1, o que se observa na região é um desnível da linha base.



**Figura 21. Curva de DSC do PPV/PEG<sub>4000</sub> e a associação com o LI nas proporções de 3:1 e 1:1.**

Podemos comparar as temperaturas dos eventos observados nas curvas de DSC do PPV/PEG<sub>4000</sub> e as associações com o LI na Tabela 9. Nota-se que a temperatura de pico (Tp) do primeiro evento, fusão do PEG, não sofreu alteração da associação PPV/PEG<sub>4000</sub> + LI (3:1) comparado com o PPV/PEG<sub>4000</sub>, diferentemente para a associação 1:1, o qual apresentou uma temperatura de pico (Tp) de 48 °C,

uma diferença de 10° comparado com o PPV/PEG<sub>4000</sub> e a associação de 3:1. Além disto, este resultado indica que o cátion do líquido (espécie deficiente de elétron) interage com os átomos de oxigênio da porção PEG, justificando a diminuição na temperatura de fusão do PEG, observado na associação 1:1.

O segundo e terceiro evento da associação PPV/PEG<sub>4000</sub> + LI 3:1 sofreram deslocamento para temperaturas inferiores, enquanto que a associação na proporção 1:1 observa-se apenas o terceiro evento em temperatura semelhante ao observado na proporção 3:1. Tal resultado demonstra que o material PPV/PEG<sub>4000</sub> associação ao LI possui uma menor rigidez e uma possível perda de cristalinidade comparado com PPV/PEG<sub>4000</sub>, como pode ser visualizado no ensaio de DRX.

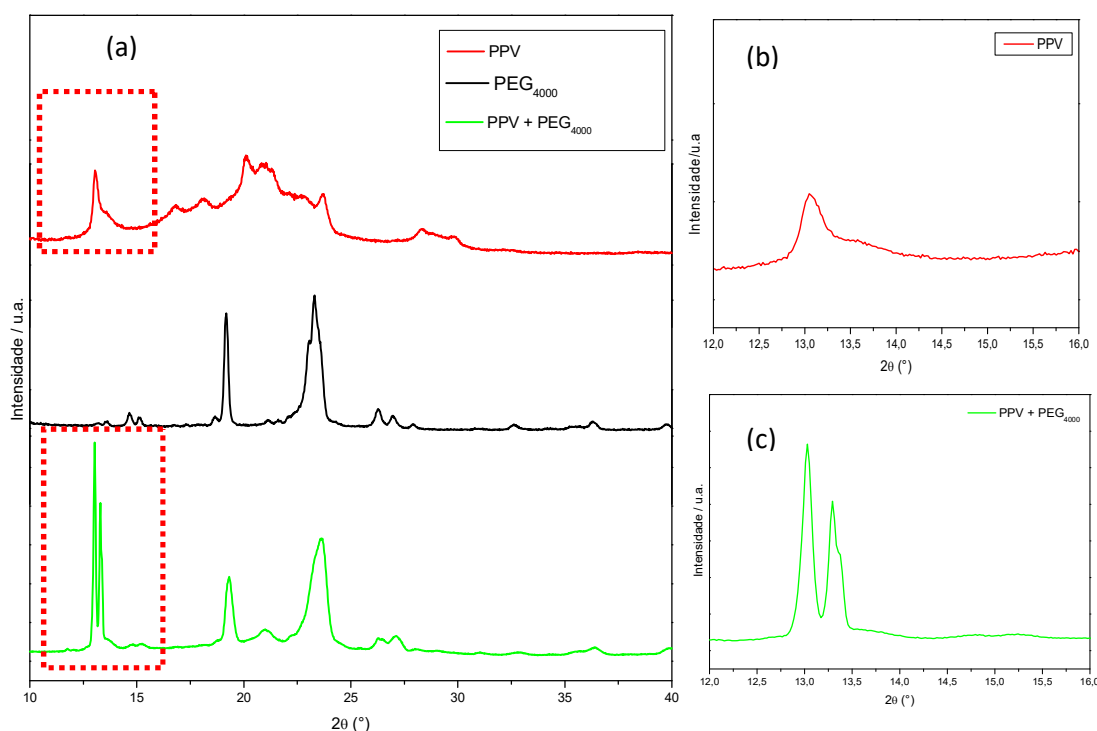
**Tabela 9. Valores das temperaturas dos eventos observados na curva de DSC para o PPV/PEG<sub>4000</sub> e as associações com o LI nas proporções de 1:1 e 3:1**

	PPV/PEG <sub>4000</sub>		PPV/PEG <sub>4000</sub> + LI (3:1)		PPV/PEG <sub>4000</sub> + LI (1:1)	
Evento	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)
1	48	58	45	58	40	48
2	367	391	334	357	--	--
3	416	461	427	444	425	447

#### 4.6. Análise por Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de difração de raio-X (DRX) permite a avaliação estrutural de um sistema e, no caso trata-se de um material polimérico em blocos associada ao líquido iônico (LI), possibilita uma possível identificação de interações entre as espécies.

A Figura 22 (a) apresenta o difratograma do monômero PPV, PEG<sub>4000</sub> puro e polímero em blocos PPV/PEG<sub>4000</sub> e a (b) a região entre 12 a 16° do difratograma do PPV e PPV/PEG<sub>4000</sub>. Podemos observar a presença de dois picos de difração para a amostra de PEG em 19° e 23° (2θ), os quais são característicos da fase cristalina do PEG<sup>76</sup> e apenas um pico em 13° no difratograma do PPV, demonstrando uma estrutura semi-amorfa para o monômero PPV puro. No difratograma do polímero em bloco PPV/PEG<sub>4000</sub> podemos observar a presença e quatro picos de difração. Os picos entre 19 e 23° correspondem à parte do PEG e os picos entre 13 e 13.3° correspondem ao PPV.

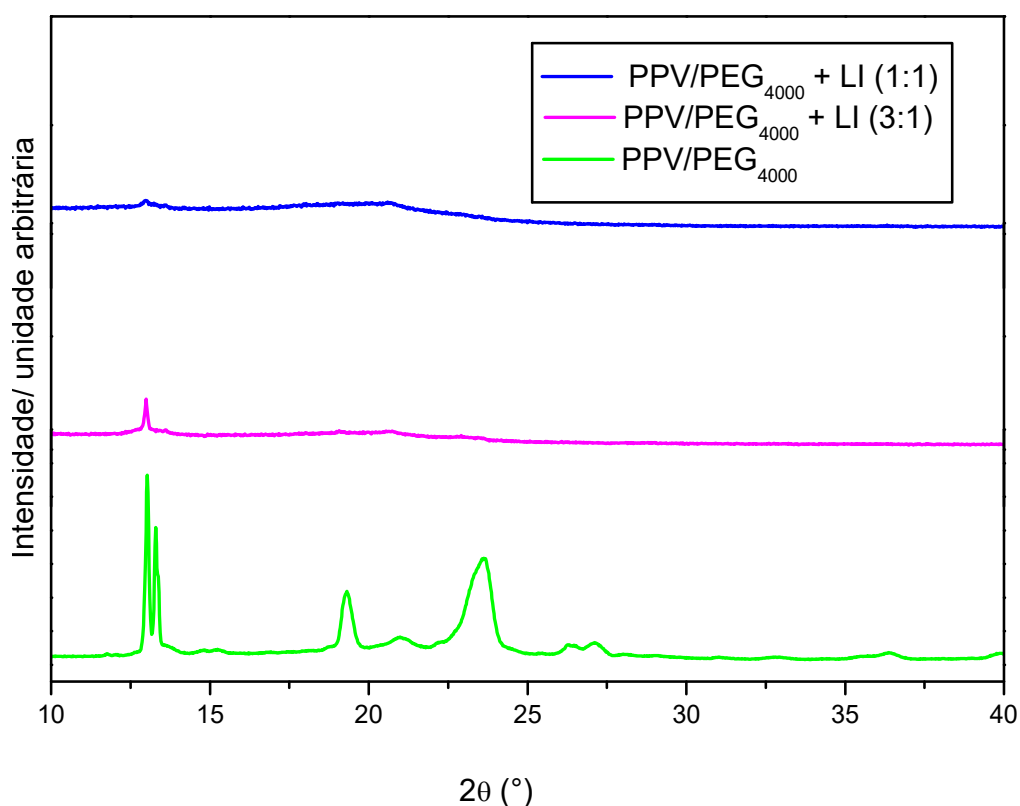


**Figura 22. (a) Difratograma do monômero PPV e PEG<sub>4000</sub> puro e o polímero em blocos PPV/PEG<sub>4000</sub>. (b) Difratograma PPV na região destacada. (c) Difratograma do PPV/PEG na região destacada.**

A Figura 23 apresenta o difratograma do polímero em bloco PPV/PEG<sub>4000</sub> e as associações com o líquido iônico (LI) nas proporções de 1:1 e 3:1 (polímero: LI). Observamos que os picos de difração observados no material PPV/PEG<sub>4000</sub> não

estão presentes na associação com LI 1:1, ou seja, obtemos um material totalmente amorfo. Resultado semelhante pode ser observado no trabalho de Lu Zhu<sup>76</sup>, o qual apresenta o material polimérico em blocos PPV/PEO<sub>6000</sub> em filmes com estrutura totalmente amorfa, além de propor uma possível organização estrutural desse material. Sugerindo que na proporção da associação de PPV/PEG e LI de 1:1 temos um comportamento semelhante ao descrito na literatura para filmes em PPV/PEG<sub>6000</sub>.

Porém o difratograma do material PPV/PEG<sub>4000</sub> + LI (3:1) apresentou apenas um pico de difração na região de 13°, o qual possivelmente corresponda a fração PPV do material. Mostrando que com uma porção maior do material polimérico podemos obter um composto com estrutura semi-cristalina.



**Figura 23. Difratograma do polímero em blocos PPV/PEG<sub>4000</sub> puro e a associação com o Líquido Iônico (LI) nas proporções de 1:1 e 3:1.**

Pode-se observar com os resultados de FTIR, absorção, emissão e difração de raio-X termogravimetria e DSC uma interação física entre o material polimérico PPV/PEG<sub>400</sub> e o LI. Através dos resultados de FTIR observou-se pequenos deslocamentos nas bandas vibracionais principalmente no espectro do LI associado ao material polimérico. Observou-se ainda diferenças na absorção e emissão em solução e em estado sólido da associação, mostrando que a associação promoveu uma melhora de intensidade de emissão, pela diminuição do enovelamento da cadeia carbônica do material polimérico e a possível inserção do LI intra cadeia. Além de observar que na associação do material polimérico PPV/PEG<sub>4000</sub> e LI quanto maior a quantidade maior a desorganização estrutural cristalina e, portanto, maior estabilidade térmica.



## 5. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram realizadas a síntese e caracterização do PPV/PEG<sub>4000</sub>, assim como a sua associação ao LI, observando diferenças significativas de absorção emissão e estrutura entre os compostos.

Com a incorporação do LI, observou-se pequenos deslocamentos nas bandas dos espectros de FITR correspondentes ao LI na associação e o não aparecimento de novas bandas, concluindo assim que ocorre uma pequena interação física do material polimérico com o LI.

A presença do LI na estrutura polimérica do PPV/PEG<sub>4000</sub> refletiu diretamente nas propriedades óticas do material, em que se observou uma emissão favorecida com a presença do LI em solução de diclorometano. Quanto maior a concentração de LI presente na associação, maior é a intensidade de emissão. Pode-se concluir que a presença do LI diminui o enovelamento do material polimérico, e que este pode estar presente no meio cadeia polimérica.

Diante das propriedades óticas na associação do PPV/PEG<sub>4000</sub> ao LI (bis(trifluorometanosulfonil)imideto de butil-trimetil-amônio) sugere-se que este material pode ser de grande aplicabilidade na produção de membranas seletivas com propriedades eletrônicas. Cabe, como estudos posteriores, entender o melhor procedimento para a obtenção de filmes com esses materiais além de estudar e entender se a porção PEG do material proposto continuará seletiva a moléculas de CO<sub>2</sub>.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> HUMMELGEN, I. A.; Roman, L. S.; Lima, J.R.; Polímeros: Ciência e Tecnologia; 1998.
- <sup>2</sup> ALVES M.R.A; Calado, H.D.R.; Matenio, T.; Donnci, C.L.; Química Nova vol. 33 n. 10, São Paulo, 2010.
- <sup>3</sup> HUANG, Y.; Wu, F.; Zhang, M.; Mei, S.; Shen, P.; Tan, S.; *Dyes and Pigments* 2015, 115, 58-66.
- <sup>4</sup> TORABI, N.; Behjat, A.; Jafari, F.; *Thin Solid Films*, 2014, 573, 112-116.
- <sup>5</sup> CHEN, Y.; Wang, B; Lin, S.; Zhang, Y; Wang, X; *J. Phys. Chem. C.*, 2014, 118(51), 29981-29986.
- <sup>6</sup> JO, S.; Kim, J.; Noh, J., Kim, D.; Jang, G.; Lee, N.; Lee, E.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(24), 22884-22893.
- <sup>7</sup> JANG, S.Y.; Kim, I.B.; Khim, D.; Jung, E.; Kang, B.; Lim, B.; Kim, Y.A.; Jang, Y.H.; Cho, K.; Kim, D.Y.; *Chem. Mater.*; 2014, 26(24), 6907-6910.
- <sup>8</sup> EHSANJ, A.; Kowsari, E.; Dashti, M.N.; Safari, R.; Mohammad H.S.; *Journal of Colloid and Interface Sciense*; 2017. 503, 10-16.
- <sup>9</sup> HO, K. Lim J.W.; Cho, j.; Lee, H.; Son, H.y.; Kim, J.; Park, G.; Chum, H.; Song, D.; Hunh, YM.; *Journal of Materials Chemistry*, 2017. 5, 9571- 9578.
- <sup>10</sup> NOUZMAN, L.; Frey, G.L.; *Journal of Materials Chemistry*; 2017, 48 (5).12744-12751.
- <sup>11</sup> BURROUGHES J.H.; Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B., *Nature* 347 (1990) 539-541.
- <sup>12</sup> MARR, P.C.; Crayston, J.A.; Halim M.; Samue, D.W.; *Synthetic Metals*; 1999; 102 (1-3); 1081-1082

- 
- <sup>13</sup> MENON, A.; Dong H.; Niazimbetova Z.I.; Rothberg, L.J.; Galvin M.E.; *Chem Mater*, 2002; 14 (9).
- <sup>14</sup> KARASZ, F. E., Sokolik, I., *Macromolecules*; 1993; 26; 118-1190
- <sup>15</sup> SOKOLIK, I, Yang, Z., Karask, E.F., Morton, D.C., *J. Appl. Phys.*, 1993, 74 (5), 3584-3586.
- <sup>16</sup> KARASZ, F. E., Hummelgen, I.A., Ma, D., Hu, B., Jung, X., Wang, L., Wang, F., *Solid State Communications*, 1999, 112, 251-254.
- <sup>17</sup> KARASZ, F. E., Pinto, M.R., Hu, B., Akcelrud, L., *Polymer*, 2000, 41, 2603-2611.
- <sup>18</sup> KARASZ, F. E., Sarker, A.M., Gurel, E.E., Zheng, M., Lahti, P. M., *Macromolecules*, 2001, 34, 5897-5901.
- <sup>19</sup> KARASZ, F.E, Jin, S.H., Lee, H.J., Gal, Y.S., Zyung, T., Cho, H. N., Gurel, E.E., *Synthetic Metal*, 2002, 130, 203-212.
- <sup>20</sup> BIANCHI, C., Grassl, B., François, B., Dagron-Lartigau, C., 2005, Publicação online em Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)).
- <sup>21</sup> PADRON, S.; Patlan, R., Gutierrez, J., Santos N., Eubanks, T., Lozano, K.; 2011; *Applied Polymer Science*.
- <sup>22</sup> SUN, Q.J.; Wang, C.H.; Yang, C.H.; Wang, D.S.; Liu, D.S.; Li, Y.F.; *Thin Solid Films*; 2002; 417; 14-19.
- <sup>23</sup> SPITZER, M; Dissertação de mestrado; Campinas; 2002
- <sup>24</sup> LU, W., Fadeev, A.G., Qi, B., Smela E., Mattes, B. R., Ding, J., Spinks, G. M., Mazurkiewicz, J., Zhou, D., Wallace, G. G., MacFarlane, D.R., Forsyth, S.A., *Science*, 2002, 297 (5583), 983-987.
- <sup>25</sup> KUBISA, P.; *Prog. Polym. Sci.*; 2004; 29; 3-12.
- <sup>26</sup> SNEDDEN, P., Cooper, A.I.; Scott, K.; Winterton, N.; *Macromolecules*, 2003; 36; 4549-4556.

- 
- <sup>27</sup> WINTERTON, N.; *J. Mater. Chem.*; 2006; 16; 4281- 4293.
- <sup>28</sup> CHAURASI, S.K., Singh, R.K., Chandra, S.; *CrystEngComm*; 2013. 15, 6022.
- <sup>29</sup> LODGE, T.P.; Gu, Y., Cussler, E.L.; *J. Membrane Science*; 2012; 423-424.
- <sup>30</sup> HE, Y., Boswell, Buhlmann, P.; Lodge, T.P.; *J. Phys. Chem.*; 2007; 111; 4645-4652
- <sup>31</sup> BROWN, Theodore L.; São Paulo: Person Prentice Hall, 2005. Pag. 418.
- <sup>32</sup> MANO, Eloisa Biasotto; Mendes, Luis Cláudio; São Paulo: Edgard Blucher. 2ª Edição Revisada, 2004.
- <sup>33</sup> CANEVAROLO, Sebastião V.; São Paulo: Artliber Editora. 2ª edição, 2006.
- <sup>34</sup> SILVA, André Luis Bonfim; SILVA, Emerson Oliveira. ; 2003.
- <sup>35</sup> KUMAR, N., Ravikumar, M. N. J., Domb, A. J., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2001, 53, 23.
- <sup>36</sup> HAMLEY, I.W.; *Developments in Block Copolymer Science and Technology*. John Wiley&Sons, LTD; 2004.
- <sup>37</sup> WANG, H., Sun Q., Li, Y., Liu, D., Wang X., Li X; *Reactive & Funcional Polymers*; 52; 2002; 61-68.
- <sup>38</sup> MEDEIROS, E.S.; Oliveira, J.E.; Consolin-Filho, N.; Paterno, L.G.; Mattoso, L.H.C.; *Revista eletrônica de materiais e processos*. Vol 7.2; 2012; 62-77.
- <sup>39</sup> MOLITON, A.; HIORNS R. C.; *Polymer International*, v. 53, p. 1397-1412, 2004.
- <sup>40</sup> SKOTHEIM T.A., REYNOLDS J. R. .Eds. Skotheim T., Reynolds, J. R. (3º edição). CRC Press, Boca Raton, 2007.
- <sup>41</sup> RIBAS, M.R.; Universidade Federal do Paraná; Curitiba; 2008.
- <sup>42</sup> DANTAS, W.F.C., Campinas, SP. 2015.
- <sup>43</sup> FARIA, G.C.; Universidade de São PULO, São Carlos; 2008.
- <sup>44</sup> WELTON, T.; *Chem. Rev.* ; 1999.
- <sup>45</sup> SEDDON, K.R; *J. Chem. Tech. Biotechnol*; 1997.

- 
- <sup>46</sup> CLARK, K.D; Emaus, M.N.; Varona, M.; Bower,.; review article; 2017.
- <sup>47</sup> FISCHER T, Sethi A., Welton T., Woolf J.; *Tetrahedron Letters*; 1990.
- <sup>48</sup> UEKI, T.; Watanabe, M.; *Macromolecules*, 2008, 41 (11), 3739 - 3749
- <sup>49</sup> COTA, I, Martinez F.F; *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 352; 2017.
- <sup>50</sup> SAMPAIO, D.A.; 2016; Curitiba.
- <sup>51</sup> BARA J.E., Gabriel C.J., Lessmann S., Carlisle T.K., Finotello A., Gin D.L., Noble R.D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5380–5386.
- <sup>52</sup> BARA J.E., Carlisle T.K., Gabriel C.J., Camper D., Finotello A., Gin D.L., Noble R.D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2739–2751.
- <sup>53</sup> BARA J.E., Gabriel C.J., Carlisle T.K., Camper D.E., Finotello A., Gin D.L., Noble R.D., ; *Chem. Eng. J.* 147 (2009) 43–50
- <sup>54</sup> BARA, J.E., Camper D.E., Gin D.L., Noble R.D., *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 152–159.
- <sup>55</sup> HILLESHEIM P.C., Mahurin S.M., Fulvio P.F., Yeary J.S., Oyola Y., Jiang D.E., Dai S., *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 11530e11537.
- <sup>56</sup> FRIESS, K ; Lanc, M ; Pilnacek, K ; Fila, V ; Vopicka, O; Sedlakova, Z ; Cowan, MG; McDanel,WM ; Noble, RD ; Gin, DL; *Journal of Membrane Science*; Volume: 528 Páginas: 64-71
- <sup>57</sup> NKINAHAMIRA, F.; Su, T.Z.; Xie, Y.Q.; Ma, G.F. Wang, H.T.; Li, j.; *Chemical Engineering Journal*; Volume 326; páginas 831 – 838; 2017.
- <sup>58</sup> ZHANG H, Hong K, Mays JW. *Macromolecules*, 35 (2002);35:5738–41
- <sup>59</sup> SARBU, T, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys* 2001;202:3379–91.
- <sup>60</sup> DING S, Radosz M, Shen Y. *Macromolecules* 2005;38:5921–8.
- <sup>61</sup> SHEN Y, Ding S. *Prog Polym Sci* 2004;29:1053–78.
- <sup>62</sup> BIEDRON T, Kubisa P. *Polym Int* 2003;52:1584–8.

- 
- <sup>63</sup> BIEDRON T, Kubisa P.; J Polym Sci Part A Polym Chem 2002;40:2799–809.
- <sup>64</sup> LU, J. et al. / Progress in Polymer Science 34 (2009) 431–448.
- <sup>65</sup> UEKI T., Watanabe M.; Macromolecules, **2008**, 41 (11), pp 3739–3749.
- <sup>66</sup> LU W., Fadeev A. G., QI B, Smela E, Mattes B.R., Ding J, Spinks G. M.,Jakub Mazurkiewicz, Zhou D., Wallace G. G., MacFarlane D. R., Forsyth S. A., Forsyth M.; Science; 2002; Vol. 297, páginas 983-987.
- <sup>67</sup> CAMPBELL, T.W. and McDonald, R. N.; J. Am. Chem. Soc. 82, 4669, (1960).
- <sup>68</sup> MOUSSA, Aloui, F., Hassine, B.B; Synthetic Communications 41: 1006–1016 (2011).
- <sup>69</sup> AITKEN, R. A., Drysdale, M.J., Hill, L., Lumbard, K. W., MacCallum J. R., Seth, S., Tetrahedron 55 (1999) 11039-11050.
- <sup>70</sup> HARRIS, J.M.; Struck, E.C; Case, M.G.; Paley, M.S.; Alstine, J.M.V.; Brooks, D.E.; Journal of Polymer Science, Vol. 22,341-352 (1984).
- <sup>71</sup> MORGANTI, J. D. Hoher, K., Ribeiro, C.C, Ando, R.A., Siqueira, L. J. A.; J. Phys. Chem. C; 2014.
- <sup>72</sup>PAVIA, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R.Introdução à espectroscopia; Santos, São Paulo, Cengage Learning, 2015.
- <sup>73</sup> CACIALLI, F., Feast W.J., Friend, R. H., Jong, M., Lovenich, W., Salaneck, W.R.; Polymer 43 (2002); 3555-3561.
- <sup>74</sup> LEPRE L.F; Pison L.; Siqueira, L.J.A.; Ando, R.A. Costa gomes, M.F.,; Separation and Purification Technology 196 (2018) 10–19.
- <sup>75</sup> BARBOSA , C. G.. Diadema, 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia da sustentabilidade), Diadema, 2013.
- <sup>76</sup> ZHU, L.; Tang, X.; Journal of Applied Polymer Science, 2007; vol. 104, 1118-1125.
- <sup>77</sup> Em, M. C. C., Barbosa, C. G., Péres, L. O., Faez, R.; Polímeros; 2016, vol.26

---

<sup>78</sup> Camila G. Barbosa, C.G; Faez, R.; Péres, L. O.; J Fluoresc (2016) 26; 1679–1684

<sup>79</sup> Santos, T. C. F.; Péres, L. O.; Wang, S. H.; Oliveira O. N.; Caseli L. *Langmuir* **2010**, 26, 5869–5875.

<sup>80</sup> Ficha de informação de segurança de produto químico. [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), acesso em 25/02/2018.

.